

Dr. FR. CHR. CARL MAX. VOGEL.

L. Heß sc. Jenæ

Journal

für

Chemie und Physik

in Verbindung

mit

J. J. Bernhardi, J. Berzelius, C. F. Bucholz, L. v. Crell, J. W. Döbereiner, J. N. Fuchs, C. J. Theod. v. Grotthufs, J. P. Heinrich, C. W. F. Kastner, M. H. Klaproth, W. A. Lampadius, H. F. Link, J. L. G. Meinecke, H. C. Oersted, C. H. Pfaff, R. L. Ruhland, T. J. Seebeck, H. Steffens, F. Stromeyer,

herausgegeben

vom

Dr. J. S. C. Schweigger,

der Chemie und Physik Professor am physikotechnischen Institute zu Nürnberg, der Königl. Akademie zu München, der wissenschaftlichen Gesellschaft zu Harlem und der naturforschenden zu Berlin, Halle und Erlangen Mitgliede.

XVI. **Band.**

Mit *Vogels* Bildnisse und einer Kupfertafel.

Nürnberg
in der Schrag'schen Buchhandlung.
1816.

Inhaltsanzeige
des sechzehnten Bandes.

Erstes Heft.

Zweytes Heft.

Beylage.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Untersuchungen über die Blausäure

von

GAY-LUSSAC.

(Nach einem besondern Abdrucke dieser Abhandlung aus den *Annales de Chimie* — *Août* 1815 übersetzt vom Prof. *Meinecke*.)

Dem französischen Institute vorgelesen am 18 Sept. 1815.

Wenige Körper sind so häufig untersucht und dennoch so wenig ergründet, als die Blausäure und deren Verbindungen, welche der Gegenstand dieser Abhandlung seyn werden. Aufser Macquer, Scheele und Berthollet, deren Untersuchungen in der Geschichte der Blausäure Epochen machen, könnte ich hier noch eine grofse Zahl ausgezeichneter Chemiker nennen, die sich damit beschäftigt haben; allein ich liefere hier nichts Historisches darüber, sondern ich beschränke mich darauf, nur die vorzüglichsten Resultate ihrer Arbeiten anzuführen, um den Punct zu bezeichnen, von wo ich ausgegangen bin.

Die ersten bedeutenden Untersuchungen über die Natur des Berlinerblaus verdanken wir *Macquer*. (*Mémoires de l'académie des sciences*. 1752). Als dieser geschickte Chemiker das Berlinerblau mit einem Uebermaafse von Kalilösung siedete, so fand er, dafs nur Eisenoxyd zurückbleibt und dafs das Kali den färbenden Stoff aufnimmt; wenn aber das

Berlinerblau vorwaltet, so sättigt sich das Kali vollständig mit dem Farbestoff und verliert seine kalischen Eigenschaften ganz so, als wenn es mit einer Säure gesättigt wäre. In beiden Fällen erhält es die Eigenschaft, mit den Eisenauflösungen, vermittelst der doppelten Wahlverwandtschaft, wieder Berlinerblau darzustellen, und die meisten andern Metallauflösungen zu fällen. Wird das Berlinerblau geglühet, so bildet sich Ammoniak, eine Thatsache, die schon von Geoffroy bemerkt worden, und es bleibt nebst einem Eisenoxyde, welches vom Magnete angezogen wird, eine kohlige Masse zurück. Aus diesen Versuchen schloſs Macquer, das Berlinerblau entstehe aus der Verbindung des Eisenoxydes mit einem brennbaren Stoffe, welcher bey dem Glühen sich in Ammoniak und Kohle verwandle.

Zwanzig Jahre später erklärten Guyton und Bergmann diesen Farbestoff für eine eigenthümliche Säure; Ersterer nannte sie Preuſsische Säure: doch blieb ihre wahre Natur noch immer unbekannt.

Scheele'n, an dessen Namen sich so viele treffliche Entdeckungen reihen, gelang es 1782, durch ein sinnreiches Verfahren die Blausäure für sich darzustellen; die Kenntniſs ihrer Eigenschaften förderte er sehr: es gelang ihm sogar, sie zusammenzusetzen, und er näherte sich wirklich der Kenntniſs ihrer Bestandtheile, denn er fand schon, daſs sie durch die Verbindung des Ammoniaks mit einer durch die Hitze verfeinerten kohligen Substanz entstehe. (*Mémoires de chimie de Scheele. T. 3. p. 141*).

Auf Scheele's wichtige Arbeit folgte die nicht minder wichtige Berthollets. Dieser tiefdenkende Chemiker zeigte, daſs die Verbindung des färben-

den Stoffs mit Kali, welche Macquer darstellte, ein dreifaches Salz sey, worin das Eisen den dritten Bestandtheil bilde. Als er die Blausäure, nach Scheele's Verfahren gewonnen, mit Chlorin zusammen brachte, so fand er, daſs letzteres sich in Hydrochlorinsäure verwandle, und daſs die Blausäure, an Lebhaftigkeit des Geruchs gewinnend, an Verwandtschaft für alkalische Basen verliere. In diesem veränderten Zustande bildet die Blausäure mit Eisenauflösungen nicht mehr Berlinerblau, sondern einen grünen Niederschlag, welcher, dem Lichte ausgesetzt oder mit Schwefelsäure gemischt, eine blaue Farbe annimmt; setzt man noch Kali hinzu, so wird die Blausäure völlig zerstört: es entsteht Ammoniak, welches sich verflüchtigt, während Kohlensäure mit dem Kali verbunden zurück bleibt. Nach diesen Resultaten und nach der Entdeckung der Bestandtheile des Ammoniaks, welche ebenfalls Berthollet angehört, erklärt derselbe die Blausäure für eine Verbindung des Kohlenstoffs mit Stickstoff und Wafferstoff. Sauerstoff rechnete er nicht zu ihren Bestandtheilen, sondern nahm an, daſs derjenige, welcher die Kohlensäure hervorbringt, wenn man die durch Chlorin umgeänderte Blausäure mit Kali behandelt, von dem Chlorin hergegeben werde. Da indessen die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Blausäure noch nicht streng erwiesen war, so blieben mehrere ausgezeichnete Chemiker noch in Zweifel über deren Zusammensetzung. Berthollet selbst scheint diese Zweifel zu theilen, denn er sagt in seiner *Statique chimique T. 2. p. 267*: „Diese Betrachtungen sind kein strenger Beweis für die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Blau-

säure; es muſs vielmehr die Entscheidung darüber noch so lange verschoben werden, bis eine genaue Zerlegung der völlig für sich dargestellten Blausäure vorhanden ist. Nachstehende Beobachtungen vermehren sogar die Ungewiſsheit; indeſs will ich bey den folgenden Erklärungen die Hypothese zum Grunde legen, daſs diese Verbindung keinen Sauerstoff enthalte".

Aus der Analogie, welche zwischen der Blausäure und der Hydrothionsäure Statt findet, vorzüglich aber aus der Bemerkung, daſs die blausauren Salze bey einer geringern Hitze, als die Bereitung der Blutlauge erfordert, zerstört werden, folgert Berthollet ferner, daſs während des Calcinirens thierischer Körper mit dem Kali eine Verbindung von Kali, Kohlenstoff und Stickstoff sich bilde, welche beym Uebergieſsen mit Wasser dieses zersetze und dadurch Kohlensäure, Ammoniak und Blausäure erzeuge. Wirklich bildet sich auch eine solche Verbindung, allein sie wird nicht erwiesen durch die Bemerkungen, worauf Berthollet sich stützt: denn das reine blausaure Kali kann eine sehr hohe Hitze ertragen, ohne die Fähigkeit, das Eisen blau zu fällen, zu verlieren; auch werden wir sehen, daſs das Product der Calcination des Kali mit thierischen Theilen bey dem Auslaugen nur in einem besondern Falle Ammoniak erzeugt, nämlich dann, wenn es noch rothglühend ins Wasser geschüttet wird.

Zu derselben Meinung über die Verbindung, welche sich bey der Einäscherung thierischer Theile mit Kali bildet, wurde Cüraudau geleitet, ohne von Berthollets Werke, das zwar schon gedruckt aber damals, als er seine Abhandlung dem Institute

vorlas, noch nicht erschienen war, Kenntnifs zu haben. Uebrigens aber ist seine Theorie so durchaus auf Hypothesen gebauet, dafs ich sie nicht erwähnen würde, wenn ich nicht besorgte, dafs eine oberflächliche Ansicht meiner Arbeit hier einen Zusammenhang mit einem Theile der seinigen finden möchte.

Nach Curaudau giebt es ein Blausäureradical, welches er Prussire nennt und für die gewöhnliche Blausäure ausgiebt. Verbunden mit Sauerstoff bildet es die wahre Blausäure und deren Verbindungen, die blausauren Salze; die Neutralisationsfähigkeit oder das Saure erhält es durch den Sauerstoff der Metalloxyde, ohne dessen Zutritt keine feste und dauernde Verbindung desselben mit salzfähigen Basen möglich ist. Sobald ein thierischer Körper mit Kali calcinirt wird, so entsteht eine bloſse Verbindung von kohlenstoffhaltigen Stickstoffkali, bey dessen Auflösung im Waſser sich Kohlensäure bildet auf Kosten eines Theils des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs des Wassers, während der Wasserstoff mit dem andern Antheile des Kohlenstoffs und mit dem Stickstoffe das Prussire darstellt. (*Ann. de chimie T. XLVI. p.* 148).

Die neuesten Verhandlungen über die Blausäure rühren, so weit ich sie kenne, von Porret her: es sind deren zwey, im Auszuge mitgetheilt von *Thomson* im vierten und fünften Bande seines Journals. In der ersten Abhandlung spricht Porrett von den blausauren Doppelsalzen. Nach seiner Angabe sind diese nicht gebildet durch Blausäure, sondern durch eine unbekannte Säure, die aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und schwarzem Eisenoxyd zusam-

mengesetzt seyn soll. Er stützt sich auf die Erfahrung, dafs ein blausaures Doppelsalz, der Einwirkung der Voltaischen Säule ausgesetzt, am negativen Pole Kali giebt, während das Eisenoxyd und die Blausäure zum positiven Pole übergehen. In der zweyten Abhandlung liefert Porrett die Analyse des blausauren Quecksilbers und der Blausäure. Auf diese letzte Analyse, welche von der meinigen ausnehmend abweicht und, meiner Behauptung nach, unrichtig ist, werde ich zurückkommen.

Am Schlusse dieser kurzen geschichtlichen Einleitung darf ich Proust's Arbeiten nicht unerwähnt lassen: daraus habe ich vieles entlehnt, und wenn ich hier nicht ausführlich davon rede, so geschieht dies nur deshalb, weil ich Veranlassung haben werde, sie häufig anzuführen. Viele andere übergehe ich, denn ich habe schon erklärt, dafs ich nicht die Absicht habe, an alles das zu erinnern, was von der Blausäure gesagt worden.

Um die Beobachtungen, welche ich hier darzulegen habe, zu ordnen, theile ich sie in vier Abschnitte. In dem ersten suche ich die Natur der Blausäure zu zeigen; in dem zweyten will ich die Eigenschaften eines neuen Gases, welches das Radical der Blausäure ist, darlegen; in dem dritten will ich die Verbindung, welche man oxygenirte Blausäure nennt, näher prüfen, und endlich im vierten Abschnitte einige blausaure Salze beschreiben. Ich bedaure durch Beschränkung der Zeit verhindert zu seyn, den letzten Theil meiner Arbeit weiter auszuführen; allein ich hoffe, den Gegenstand in der Folge wieder aufnehmen zu können.

Erster Abschnitt.

Von der Blausäure.

Vollkommen rein erhält man diese Säure durch das Verfahren, welches ich im 77. Bande der *Annales de chimie* angegeben habe, nämlich durch die Zersetzung des gewöhnlichen blausauren Quecksilbers vermittelst Hydrochlorinsäure. Der Apparat, dessen ich mich jetzt dazu bediene, ist einfacher als der vormals von mir vorgeschlagene: deshalb schicke ich die Beschreibung desselben voraus.

An den Hals einer Tubulatretorte, welche zur Aufnahme des Gemisches von blausaurem Quecksilber und Hydrochlorinsäure bestimmt ist, wird eine horizontale Röhre von etwa 6 Decimeter Länge und $1\frac{1}{2}$ Centimeter Weite befestigt. Das erste Drittheil der Röhre, zunächst dem Halse der Retorte, wird mit kleinzertheiltem weissen Marmor angefüllt, um dadurch die Hydrochlorinsäure, welche sich entwickeln könnte *), zurückzuhalten. Die beiden andern Drittheile der Röhre enthalten geschmolzenes Chlorincalcium, ebenfalls in kleinen Stücken, um das Wasser, welches mit dem blausauren Dunste

*) Diess muss sorgfältig vermieden werden; denn wenn Hydrochlorinsäure in die Röhre übersteigt, so scheidet sie die Kohlensäure aus dem Marmor, welche sich mit dem blausauren Dunst vermischt und dessen Verdichtung verhindert, wodurch ein beträchtlicher Verlust entsteht *). GL.

*) Dieser unangenehme Erfolg läfst sich entfernt halten, wenn man, statt des weissen Marmors, trocknes neutrales weinsaures Kali anwendet. Döbereiner.

vermischt seyn könnte, zu verdichten. An das Ende der Röhre legt man einen kleinen Recipienten, bestimmt zur Aufnahme der Säure. Dieser muſs mit einer kältenden Mischung oder wenigstens mit Eis umgeben werden, um die Verdichtung des Dunstes zu befördern. Gewöhnlich setzt sich die Blausäure im Anfange der Röhre an dem Marmor ab, aber durch eine mäſsige Erwärmung kann man sie nach und nach durch die ganze Röhre leiten, und nach Belieben eine längere oder kürzere Zeit mit dem Chlorincalcium in Berührung erhalten, bis man sie zuletzt in den Recipienten übergehen läſst. Ich nehme gewöhnlich concentrirte Hydrochlorinsäure und zwar etwas weniger, als zur völligen Zersetzung des blausauren Quecksilbers nöthig ist; den Rückstand bewahre ich auf zur Bereitung tropfbarflüssiger Blausäure, wobei ich von neuem Hydrochlorinsäure zusetze.

Die auf die beschriebene Weise bereitete Blausäure hat folgende Eigenschaften. Es ist eine Farbenlose Flüssigkeit, von starkem Geruch und anfangs kühlendem, hernach brennenden Geschmack, und höchst asthenisirend und giftig wirkend. Die Dichtigkeit derselben bey 7° ist 0,7058; bey 18° fand ich sie gleich 0,6969. Sie siedet bey 26,5°, und erstarrt bey ohngefähr 15° unter dem natürlichen Gefrierpuncte; dabey crystallisirt sie regelmäſsig und nimmt zuweilen die fasrige Structur des Ammoniaksalpeters an. Wenn sie verdampft, so bringt sie, sogar in einer Luft von 20° Wärme, eine Kälte hervor, wodurch sie selbst gefriert. Den Anblick dieses Phänomens kann man sich leicht verschaffen, wenn man einen Tropfen Blausäure an der Spitze

eines Papierstreifens oder einer Glasröhre emporhebt. Obgleich ich diese Säure mehrere Male über gepülvertem Marmor abzog, so behielt sie doch immer die Eigenschaft, das blaue Lacmuspapier zu röthen: die rothe Farbe verschwand aber, so wie die Säure verdampfte.

Die Dichtigkeit ihres Dunstes, verglichen mit der atmosphärischen Luft, ist gleich 0,9476, gefunden als Mittel aus zwey, wenig von einander abweichenden Versuchen. Ich habe die Dichtigkeit nach einem von mir bekannt gemachten Verfahren bestimmt. Durch die Berechnung der Verbindung und der Verdichtung der Elemente dieses Dunstes fand ich seine Dichtigkeit nur gleich 0,9360, also ohngefähr um ein Hunderttheil geringer. Demohngeachtet glaube ich diese letzte Zahl vorziehen zu dürfen, weil die Abweichung beider wohl zum Theil den Fehlern des Versuchs beigemessen werden kann. Diese geringe Dichtigkeit des blausauren Dunstes, verglichen mit der großen Flüchtigkeit der Säure, ist ein neuer Beweis, daſs die Dichtigkeit der Dämpfe nicht von dem Siedgrade der Flüssigkeit, sondern von ihrer eigenthümlichen Beschaffenheit abhängt.

Um die Einwirkung der Blausäure auf andere Körper besser zu ergründen, bestimmte ich zuerst die Natur und die Verhältnisse ihrer Elemente. Da diese Säure sehr flüchtig ist, so benutzte ich die heiſsen Augusttage, um sie in Volta's Eudiometer zu analysiren. Ich verfuhr auf folgende Weise.

Ueber Quecksilber von 30 bis 35 Grad Wärme füllte ich eine kleine Flasche zwey Drittheile voll Sauerstoffgas, und das übrige Drittheil mit blau-

saurem Dunst. Als die Temperatur des Quecksilbers wieder mit der umgebenden Luft gleich stand, so nahm ich ein bestimmtes Volum des Gasgemenges und wusch dasselbe mit einer Kalilösung: der Rückstand, verglichen mit der stattgefundenen Absorption giebt genau das Verhältniſs des Sauerstoffgases zum blausauren Dunst an. Dies Gasgemenge kann ich nachher anwenden, ohne eine Verdichtung der Blausäure befürchten zu dürfen: doch nur unter der Bedingung, daſs die Temperatur nicht zu niedrig ist; allein bey meinen Versuchen sank sie niemals unter 20°. Davon lieſs ich ein bestimmtes Volum in ein Voltaisches Eudiometer, dessen Fassung ganz aus Platin bestand, eintreten und einen electrischen Funken durchschlagen. Die Entzündung war lebhaft; die Flamme bläulichweiſs. Es entstand ein weiſser Dunst und eine Verminderung des Volums, die durch Messung des Rückstandes in der graduirten Röhre gefunden wurde. Gewaschen mit einer Auflösung von Kali oder Baryt, erlitt der Rückstand eine neue Verminderung, von der Absorption der entstandenen Kohlensäure herrührend. Das Gas, welches von dem Kali nicht verschluckt wurde, analysirte ich mit Hydrogen unter Wasser, und fand, daſs es ein Gemisch von Stickgas und Sauerstoffgas war, indem letzteres in Uebermaaſs angewandt worden.

Der erwähnte weiſse Dampf scheint mir von ein wenig Salpetersäure und dem Wasserdunste, welche sich bey dieser Operation bilden, herzurühren; denn als ich etwas Wasser in das Eudiometer eintreten lieſs, so trübte sich dasselbe nach

einigen Schlägen, setzte Quecksilberoxyd ab, und röthete den Lacmus.

Angenommen, es sey mit einem Gasgemenge, welches 100 Theile blausauren Dunst enthält, operirt worden, so findet man folgende Resultate, die das Mittel aus vier Versuchen sind.

Dunst	100,0
Verminderung nach der Verbrennung	78,5
Entstandenes kohlensaures Gas .	101,0
Stickgas	46,0
Wasserstoffgas	55,0

Bey der Verbrennung der Blausäure verschwindet eine Menge Sauerstoffgas, welche am Volum beynahe $1\frac{1}{4}$ Mal so viel beträgt als der angewandte Dunst. In der entstandenen Kohlensäure findet sich 1 Volum wieder; das übrige $\frac{1}{4}$ Volum muſs, meiner Annahme nach, zur Wasserbildung verwandt worden seyn; denn daſs Wasserstoff in der Blausäure sich befindet, ist nicht zu bezweifeln. Den Gesetzen chemischer Proportionen gemäſs kann daraus geschlossen werden, daſs der blausaure Dunst gerade so viel Kohlenstoff enthält, als zu einem gleichen Volum Kohlensäure erforderlich ist, oder mit andern Worten, daſs der blausaure Dunst 1 Volum Kohlenstoff, $\frac{1}{2}$ Volum Stickstoff und $\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoff enthält. In Hinsicht des Kohlenstoffs ist das Resultat entschieden, und wenn hier statt 50 Wasserstoff und eben so vielen Stickstoff, wie unserer Annahme nach da seyn sollte, 55 für jenen und nur 46 für diesen gefunden werden, so entsteht dies ohne Zweifel daraus, daſs ein wenig Stickstoff und Sauerstoff verschwunden und Salpetersäure gebildet worden ist. In diesem Fall

mufs nothwendiger Weise weniger Stickstoff und mehr Wasserstoff gefunden werden, weil man die Menge des letztern nur aus der Menge des verzehrten Oxygens beurtheilen kann. Aber sind diese angegebenen Elemente wirklich die einzigen Bestandtheile der Blausäure? Sind ihre Verhältnifsmengen richtig angegeben? Diese beiden Fragen können wir beantworten, wenn wir die Dichtigkeit des blausauren Dunstes mit der Dichtigkeit seiner Elemente vergleichen und dabey erwägen, dafs, wenn 1 Volum des Dunstes 1 Vol. Kohlensäure nebst $\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff giebt, die Dichtigkeit des Dunstes gleich seyn mufs der Dichtigkeit des Kohlenstoffdunstes *plus* der halben Dichtigkeit des Stickstoffs und Wasterstoffs, sobald unsere Analyse richtig ist.

Nun ist aber die Dichtigkeit der Kohlensäure, verglichen mit der der atmosphärischen Luft, gleich 1,5196, und die Dichtigkeit des Sauerstoffgases gleich 1,1036; folglich ist die Dichtigkeit des Kohlenstoffdunstes gleich 1,5169 — 1,1036 = 0,4160
Ein halbes Volum Wasserstoff . = 0,0366
Ein halbes Volum Stickstoff . = 0,4845

Die Summe = 0,9371

Also sollte, der gegebenen Analyse gemäfs, die Dichtigkeit des blausauren Dunstes gleich seyn 0,9371, und ich habe sie durch unmittelbare Bestimmung gleich 0,9476 gefunden. Ungeachtet der Differenz von 0,01, die zwischen diesen beiden Zahlen statt findet, und die von der Beobachtung herrühren kann, glaube ich als erwiesen annehmen zu dürfen, dafs der blausaure Dunst aus 1 Vol.

Kohlendunst, ½ Vol. Stickstoff und ½ Vol. Wasserstoff, sämmtlich zu einem einzigen Volum verdichtet, besteht, und daſs kein anderer Stoff darin enthalten ist.

Jetzt ist die Raumverminderung, die der electrische Funken in der Mischung des blausauren Dunstes mit dem Sauerstoffgase bewirkt, leicht zu erklären. Sie müſste 1¼ Mal das Volum des Dunstes betragen, weil so viel Sauerstoffgas verschwindet; allein dagegen wird wieder ½ Vol. Stickstoff frey, wodurch die scheinbare Verminderung auf ¾ oder 0,75 des Volums des blausauren Dunstes beschränkt wird. Statt dieser Zahl habe ich 78,5 gefunden; da aber erwiesen scheint, daſs Stickstoff und Sauerstoff bey der Verbrennung des blausauren Dunstes verschwinden und salpetrichtsaures Gas bilden, so ist dadurch der Grund der Abweichung beider Zahlen genügend angegeben. Sollte diese Abweichung nicht genau mit der Menge des verschwundenen Sauerstoffs und Stickstoffs zusammentreffen, so muſs dies den unvermeidlichen Irrthümern in der Erfahrung beygemessen werden.

Die Natur der Blausäure scheint mir daher vollkommen erwiesen, und wenn darüber noch Zweifel seyn sollten, so können diese durch folgende Analyse gehoben werden.

Ohngefähr 2 Grammen blausauren Dunstes trieb ich langsam durch eine hochrothglühende Porcellanröhre über 0,806 Grammen eiserner Klaviersaiten, die zu einem kurzen Cylinder zusammengewickelt waren. Ich bekam zwey Producte: ein Gasgemenge, aus gleichen Volumen Stickgas und Wasserstoffgas bestehend, und Kohle, zum Theil abge-

setzt auf dem Eisen, zum Theil innig damit verbunden. Das Gasgemenge enthielt keinen Kohlenstoff, denn nach der Verpuffung desselben mit Sauerstoff *) bewirkte das Kali keine Verminderung. Ich habe vorhin erwähnt, dafs die Kohle sich blofs in der Gegend der Röhre abgesetzt hatte, wo sich das Eisen befand, obgleich dieses nur einen kleinen Theil derselben einnahm, und dafs der blausaure Dunst einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt wurde, ehe er bis zu dem Eisendrathe gelangte. Wenn der Kohlenstoff sich völlig mit dem Eisen verbunden hätte, so könnte man die Zersetzung der Säure der Verwandtschaft des Metalls für den Kohlenstoff zuschreiben; da aber ein grofser Theil desselben sich nur an das Eisen angesetzt hatte, so ist diese Erklärung nicht genügend. Der blausaure Dunst scheint sich demnach eben so zu verhalten, wie das Ammoniakgas, welches nach Thenard's schöner Beobachtung eine hohe Temperatur in einer Porcellanröhre erträgt, ohne sich zu zersetzen, aber mit der gröfsten Leichtigkeit, selbst bei einer weit niedrigern Temperatur, in seine Elemente zerfällt, sobald es mit einem Metall in Berührung kommt, ohne diesem jedoch etwas abzutreten.

Das Eisen war bey unserm Versuche ungemein spröde geworden. Verbunden mit Kohlenstoff, und davon ganz umhüllt, konnte es, aller Wahrscheinlichkeit nach, keinen Sauerstoff erhalten. Um da-

---

*) In dem französischen Originale steht „Hydrogen," wahrscheinlich durch einen Druckfehler. *Mke.*

von mich zu überzeugen, löste ich dasselbe in Hydrochlorinsäure auf, und stellte dabey einen vergleichenden Versuch mit einem bestimmten Gewichte desselben Eisendrathes an. Von dem kohlenhaltigen Drathe erhielt ich $\frac{101}{114}$ des Volums Wasserstoffgas, das mir der reine Eisendrath gegeben haben würde: es blieb ein Kohlenstoffeisen 0,156 Grammen an Gewicht übrig, und nur 0,076 Grammen, nachdem ich es mit rothem Quecksilberoxyd geglühet hatte. Diese Menge Oxyd entspricht $\frac{8}{114}$ Wasserstoff. Also fand ich $\frac{109}{114}$ Wasserstoff; der Verlust, welcher $\frac{5}{114}$ betrug, ist zu gering, als daſs er auf Sauerstoff in der Blausäure anzeigen könnte: er kann wohl zum Theil dem Versuche zugeschrieben werden.

Diese Resultate scheinen mir zu erweisen, daſs die Blausäure Wasserstoff und Stickstoff zu gleichen Volumen, und keinen Sauerstoff enthält. Um das Verhältniſs, in welchem der Kohlenstoff mit dieſen beiden Körpern verbunden ist, zu bestimmen, trieb ich blausauren Dunst über beinahe rothglühendes braunes Kupferoxyd; der Dunst wurde gänzlich zersetzt, das Kupfer hergestellt und Wassertropfen setzten sich in der Röhre an. Das entwickelte Gas, welches über Quecksilber aufgefangen wurde, war ein Gemisch von 2 Theilen Kohlensäure und 1 Theile Stickgas. Dieses Resultat, mit dem vorhergehenden zusammengestellt, hebt alle Ungewiſsheit über die Natur der Blausäure und bestätigt die im Eudiometer angestellte Analyse. Dieses Verfahren, welches ich erst nach dem ersten angewandt habe, ist so sehr einfach, daſs man es leicht bei einer Vorlesung wiederholen kann.

Nach diesen Analysen halte ich es also für ausgemacht, daſs die Blausäure zusammengesetzt ist aus

1 Volum Kohlendunst,
½ — Wasserstoff,
½ — Stickstoff,

zu einem einzigen Volum verdichtet; oder in Gewichten:

Kohlenstoff	44,39
Stickstoff	51,71
Wasserstoff	3,90
	100,00 *)

Verglichen mit andern animalischen Substanzen unterscheidet sich diese Säure durch ihren großsen Gehalt an Stickstoff, durch einen geringern Wasserstoffgehalt und besonders durch die Abwesenheit

---

*) Nach genauen stöchiometrischen Versuchen, welche ich im vorigen Sommer angestellt habe, verbinden sich 4,5 Azot mit 1 Hydrogen oder, statt dessen, mit 5,7 Kohlenstoff. Nun sind aber in der Blausäure 3 Verhältnisse Azot, 2 Verhältnisse Kohlenstoff und 1 Verhältniſs Hydrogen vorhanden, und mithin muſs dieselbe zusammengesetztseyn aus:

Azot	3 X 4,5	= 13,5
Kohlenstoff	2 X 5,7	= 11,4
Hydrogen	1 X 1	= 1
		25,9

die Zahl welche die Blausäure bezeichnet, wird alſo 25,9 seyn, d. h. 25,9 Theile Blausäure müssen eine Menge von einer Base sättigen, in welcher 7,5 Theile Oxygen enthalten sind. (S. Döbereiners Darstellung der Verhältniſszahlen der irdischen Elemente zu chemischen Verbindungen. Jena, in der Crökerschen Buchhandlung 1816. *Döbereiner.*

des Sauerstoffs. Ihre säurebildende Eigenschaft kann nicht abhängen von dem Wasserstoffe, denn dieser hat einen höchst basischen Charakter, wohl aber von dem Kohlenstoffe und dem Stickstoffe. Sie ist eine wahre Wasserstoffsäure (hydracide), worin Kohlenstoff und Stickstoff eben so wirken, wie das Chlorin in der Hydrochlorinsäure, das Jodin in der Hydriodinsäure und der Schwefel in der Hydrothionsäure; allein diese Behauptung bedarf noch weiterer Entwicklung.

Ich habe auch versucht, den blausauren Dunst, mit Wasserstoffgas gemischt, vermittelst der Electricität zu zersetzen. Nachdem ich wenigstens funfzig Tausend Funken hatte durchschlagen lassen, war der Dunst noch nicht völlig zersetzt, und der zersetzte Antheil hatte an Volum ums Doppelte zugenommen. Die Platinbeschläge und die Stelle der Röhre, wo der Funken durchging, waren mit einem dünnen schwärzlichen Ueberzuge bedeckt, ein Zeichen, daſs sich Kohlenstoff oder wenigstens eine sehr kohlenstoffhaltige Verbindung niedergeschlagen hatte. Bey der Analyse des Gases erhielt ich wirklich etwas weniger Kohlenstoff, als die Berechnung anzeigte; Stickstoff und Wasserstoff hingegen fand ich beynahe in dem nämlichen Verhältnisse, wie bey den vorigen Versuchen. Da indeſs dieser Versuch nach zweymaliger Wiederholung mir keine genügenden Resultate gab, und er überdem sehr langwierig ist, so achtete ich es nicht für nothwendig, mich länger damit zu beschäftigen.

Die eben gegebene Analyse muſste der Untersuchung der Einwirkung, welche die Blausäure auf andere Körper ausübt, vorangehen. Diese Unter-

suchung kann jetzt nicht ferner sehr schwierig seyn; allein ehe ich mich damit beschäftige, will ich bemerken, dafs meine Resultate von denen, welche Porrett erhalten hat, gänzlich abweichen; denn nach seiner Angabe ist die Blausäure zusammengesetzt aus

Kohlenstoff	24,8
Stickstoff	40,7
Wasserstoff	34,5
	100,0.

Und nach meiner Angabe aus

Kohlenstoff	44,39
Stickstoff	51,71
Wasserstoff	3,90
	100,00.

Da ich seine Abhandlung nur aus einem sehr gedrängten Auszuge von Thomson kenne, so würde es mir schwer werden, den Grund einer so grofsen Differenz aufzusuchen; es leidet indefs keinen Zweifel, dafs das Verhältnifs des Wasserstoffs, welches er angegeben, viel zu hoch ist.

Bey der Untersuchung der Eigenschaften der Blausäure will ich mich an keine strenge Ordnung binden; ich werde meine Versuche in der Reihe darlegen, wie sie sich gegenseitig erläutern. Da die Blausäure aus drey Elementen zusammengesetzt ist, so mufs sie nothwendiger Weise eine grofse Veränderlichkeit (*mobilité*) besitzen, wovon man sich eine Vorstellung machen kann, wenn man sie mit der Hydrothionsäure vergleicht, allein unter gleichen Bedingungen ist diese Veränderlichkeit nur relativ: sie hängt von den Umständen ab, worin man sie versetzt.

Diese Säure zersetzt sich zuweilen in weniger als einer Stunde, auch wenn man sie in wohlverschlossenen Gefäſsen aufbewahrt, und selbst ohne Zutritt der Luft; oft habe ich sie vierzehn Tage unverändert erhalten, aber es ist sehr selten, sie nach längerer Aufbewahrung ohne Zeichen der Zersetzung zu finden. Sie fängt an, sich röthlichbraun und immer dunkler zu färben, und setzt eine beträchtliche kohlige Masse ab, die das Wasser und die Säuren stark färbt und einen sehr lebhaften Ammoniakgeruch ausstöſst. Wenn die mit der Säure gefüllte Flasche nicht vollkommen luftdicht verschlossen ist, so bleibt zuletzt nur eine trockne kohlige Masse übrig, wodurch das Wasser nicht mehr gefärbt wird.

Um den Erfolg dieser Zersetzung genau kennen zu lernen, lieſs ich Blausäure in eine von Luft wohl gereinigte Barometerröhre treten, und wartete, bis die Wände der Röhre mit dem kohligen Ueberzuge bedeckt und dadurch undurchsichtig geworden waren. Das Quecksilber stieg nicht beträchtlich, aber als ich die Röhre neigte, so füllte das Quecksilber sie an, ein Beweis, daſs kein permanent elastisches Fluidum sich entwickelt hatte. Die Röhre umkehrend bemerkte ich den Geruch nach Blausäure; hineingegossenes Wasser nahm eine braune Farbe an, Kali und Kalk entwickelten daraus Ammoniak und die Schwefelsäure machte den Geruch nach Blausäure wieder sehr merkbar; Kohlensäure hatte sich nicht entwickelt. Hieraus geht hervor, daſs die Blausäure bey der Zersetzung Ammoniak erzeugt, welches mit einem Antheile Säure verbunden bleibt. Die kohlige Substanz

mufs nothwendig stickstoffhaltig seyn; denn da das Ammoniak aus 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff besteht, während die Blausäure diese zwey Elemente zu gleichen Volumen enthält, so müssen zwey Drittheile Stickstoff in der Kohle zurückbleiben und damit folglich eine Stickstoffkohle (*azoture de carbone*) bilden *).

Phosphor und Jodin, welche ich in dem blausauren Dunste verflüchtigte, schienen mir darin keine Veränderung zu bewirken; Schwefel, auf dieselbe Weise behandelt, absorbirt den Dunst sehr leicht, und giebt damit einen festen Körper, ganz

*) Das heifst: die Blausäure mufs bey von selbst erfolgender Zersetzung zerfallen in ein Verhältnifs Ammoniak (= 4,5 Azot + 1 Hydrogen) und in zwey Verhältnisse Stickstoffkohle (= 2 x 4,5 Azot + 2 x 5,7 Kohlenstoff) und man kann diese beiden Verbindungen als die nächsten Bestandtheile der Blausäure ansehen. Die Entstehung derselben bey Behandlung fein zertheilter glühender Kohle mit Ammoniakgas, rechtfertigt diese Ansicht. Es wird in diesem Processe zuerst Stickstoffkohle gebildet und Hydrogen frey, und fast gleichzeitig erfolgt Blausäure, welche sich mit dem unzersetzten Ammoniak verbindet. Ohne Mitwirkung des letzten würde erste nicht entstehen, diese würde zerfallen in Kohlenazot und Hydrogen. Bey der Verkohlung thierischer Körper wird schon in der Periode der Ammoniakbildung Blausäure erzeugt und es scheint, dafs thierische oder stickstoffige Kohle und Ammoniak sich, besonders bey einem Ueberschusse des letzten, sehr leicht mit einander verbinden. Aller Hirschhorngeist enthält mehr oder weniger Blausäure. *Döbereiner.*

ähnlich einer andern, aus Hydrothionsäure mit dem Radicale der Blausäure sich bildenden Verbindung, wovon ich nachher reden werde. Bis dahin verschiebe ich auch die Prüfung einer eigenthümlichen, aus Chlorin und Blausäure entstehenden Verbindung.

Unter den einfachen metallischen Körpern ist das Kalium vorzüglich dazu geeignet, durch seine Einwirkung die wahre Beschaffenheit der Blausäure aufzuhellen. Wenn man dieses Metall in dem mit Wasserstoffgas oder Stickgas vermischtem blausauren Dunste erhitzt, so entsteht eine Absorption ohne Entzündung und das Metall verwandelt sich in eine graue schwammige Masse, die bald darauf schmilzt und eine gelbliche Farbe annimmt. Angenommen, daſs die angewandte Menge Kalium aus dem Wasser ein Volum Wasserstoffgas von 50 Theilen entwickeln könnte, so wird man nach der Einwirkung des Kaliums finden,

1) daſs das Gasgemenge eine Volumverminderung von 50 Theilen erlitten hat;

2) daſs 50 Theile Wasserstoff entstanden sind, wie sich nach der Behandlung des Gemenges mit Kali und bey der Analyse desselben mit Sauerstoffgas zeigt;

3) daſs folglich das Kalium 100 Theile blausauren Dunst verschluckt hat; denn es entstand eine Volumverminderung von 50 Theilen, welche offenbar doppelt so groſs gewesen seyn würde, wenn sich nicht 50 Theile Wasserstoffgas entwickelt hätten.

Im Wasser löst sich die gelbliche Masse ohne das geringste Aufbrausen gänzlich auf und erhält dann alle Kennzeichen des reinen, aus der unmit-

telbaren Verbindung der Blausäure mit dem Kali dargestellten blausauren Salzes. Angenommen, daſs das Wasser sich zersetzt, was sehr wahrscheinlich ist und durch Vermittlung einer Säure nothwendig geschieht, so bemächtigt sich das Kalium des Sauerstoffs, und der Wasserstoff, welcher genau eben so viel beträgt, als das Kalium der Blausäure entzogen hat, bringt diese Säure mit ihren sämmtlichen Eigenschaften wieder hervor.

Hier herrscht also eine sehr groſse Analogie zwischen der Blausäure und der Hydrochlorin- und Hydriodinsäure; so wie diese, enthält auch jene die Hälfte ihres Volums Hydrogen, und ebenfalls ein Radical, welches sich mit dem Kalium verbindet und damit eine Zusammensetzung darstellt, die dem Chlorin- und Jodinkalium völlig analog ist, nur mit dem Unterschiede, daſs dieses Radical zusammengesetzt ist, und Chlorin und Jodin einfache Körper sind.

Da nun die Blausäure besteht aus:

1 Vol. Kohlendunst,
½ Vol. Stickstoff,
½ Vol. Wasserstoff,

und ich bewiesen habe, daſs das Kalium daraus die Hälfte ihres Volums Wasserstoff entwickelt, so ist klar, daſs der Körper, welcher sich mit dem Kalium verbindet und mit dem Namen Blausäureradical bezeichnet werden sollte, eine Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff ist, und zwar in dem Verhältniſs von

1 Volum Kohlendunst und
½ Volum Stickgas.

Dies Radical, verbunden mit dem Kalium, stellt ein wahres Prussure dieses Metalls dar. Die ge-

wöhnliche Blausäure mufs demnach für eine Wasserstoffsäure angesehen werden, und diefs um so sicherer, da zahlreiche andere Thatsachen zu demselben Schlusse führen.

Diesem zufolge ist die Benennung Preufsische Säure (*acide prussique*) nicht mehr passend: sie müfste wenigstens Preufsische Wasserstoffsäure (*acide hydroprussique*) genannt werden. Auch müfste man für das Radical ein neues Wort schaffen, wovon die Benennung der Säure abgeleitet werden könnte. Wollte man aber das Wort Preufsisch, das in Deutschland nicht eingeführt ist, beibehalten, so müfste man wenigstens einen andern Sinn, als bisher damit verbinden. Diefs erwogen, hielt ich es für nothwendig, einen neuen Namen zur Bezeichnung des Radicals dieser Säure aufzusuchen. Da das Wort Cyanogen (von κυανος, blau und γενναειν, erzeugen) den Chemikern von Paris sehr passend zu seyn schien, so habe ich es angenommen, und werde mich dessen von jetzt an schon in dieser Abhandlung bedienen. Die gewöhnliche Berlinerblausäure erhält den Namen Hydrocyansäure (*acide hydrocyanique*) und die blausauren Salze sollen hydrocyansaure Salze (*hydrocyanates*) genannt werden. Die Verbindungen, welche das Cyanogen mit den einfachen Körpern eingeht, werde ich mit dem Namen Cyanverbindungen (*cyanures*) bezeichnen, wenn das Cyanogen darin dieselbe Rolle spielt, wie das Chlorin in den Chlorinverbindungen (*chlorures*). Es möchte schwer seyn, dem Radicale der Blausäure eine schicklichere Benennung zu geben, da dasselbe, wie wir nachher sehen werden, die Rolle eines einfachen und eines zusammengesetzten Körpers zugleich

spielt. Wollte man das Cyanogen einen kohlenhaltigen Stickstoff (*Azote carboné*) nennen, welche Benennung ihm als zusammengesetzten Körper zukommt, so würde man Umschreibungen gebrauchen müſsen, um die zahlreichen Verbindungen desselben zu bezeichnen. Ich kehre jetzt wieder zu den Eigenschaften der Verbindung des Cyanogens mit dem Kalium zurück.

Die Auflösung desselben in Wasser ist sehr alkalisch, selbst wenn die angewandte Menge Hydrocyandunst weit mehr beträgt, als das Kalium verschlucken kann, während die Chlorin- und Jodinverbindung desselben Metalls vollkommen neutral ist. Diese merkwürdige Verschiedenheit, welche ohne Zweifel von einer eigenthümlichen Anlage der Molecüle abhängt, findet bey dem Schwefel nicht Statt. Ich erhitzte in dem hydrothionsauren Gase ein Maaſs Kalium, welches aus dem Wasser 50 Theile Hydrogen hätte entbinden müſsen, und entzog die Schwefelverbindung sogleich der Einwirkung des Gases, als das Brennen aufhörte. Die Volumverminderung betrug 50 Theile, und nachdem der Rückstand mit Kali behandelt worden, blieben 50 Theile Wasserstoffgas übrig. Also hatte sich das Kalium mit 50 Theilen hydrothionsauren Gases verbunden und 50 Theile zersetzt, woraus der Schwefel abgeschieden und der Wasserstoff frey geworden war.

Diese Verbindung der Hydrothionsäure mit dem Schwefelkalium, worin letzteres die Rolle der Oxyde in den Salzen zu übernehmen scheint, löst sich im Wasser ohne Aufbrausen auf und macht es alkalinisch. Die Hydrochlorinsäure zersetzt die Auflösung ohne

sie zu trüben. Also sind Schwefel und Cyanogen sich darin analog, dafs beide mit dem Kalium alkalinische Verbindungen bilden *).

Nach der Analyse der Hydrocyansäure und nach der Erfahrung, dafs das Kalium daraus eben so viel Wasserstoff entwickelt als aus dem Wasser, ist die Verhältnifszahl, welche die Sättigungsfähigkeit dieser Säure, so wie des Cyanogens ausdrückt, leicht zu finden, für den Sauerstoff die Zahl 10 angenommen. Man nimmt so viel Hydrocyansäure, dafs der Wasserstoff derselben 10 Sauerstoff sättigen kann, wodurch man als Verhältnifszahl für diese Säure 33,846 **) findet; zieht man von dieser Zahl das Gewicht des Wasserstoffs ab, so bleibt 32,520 als Verhältnifszahl für das Cyanogen.

Durch eine erhöhte Hitze erleidet die Hydrocyansäure eine sehr merkwürdige Veränderung. Läfst man den Dunst derselben durch eine glühende Porcellanröhre steigen, so erhält man Wasserstoff, etwas Stick-

*) Auch in andern salzähnlichen Verbindungen vertreten die Schwefelverbindungen die Stelle der Oxyde, wie ich in einer Abhandlung zeige, die ich im vorigen Jahre der philomatischen Gesellschaft vorgelesen, aber noch nicht öffentlich bekannt gemacht habe. Ich liefere darin die Analyse des schweflichsauren Schwefelstrontians, worin der Schwefel, zu Schwefelsäure erhoben, doppelt so viel Base, als das schweflichsaure Salz enthält, sättigen könnte, woraus ich schlofs, dafs man in einem schweflichsauren Salze sowohl die Menge des Oxygens als des Schwefels vermehren könne, ohne die Neutralität zu stören. GL.

**) Oder vielmehr 34,533. D.

stoff und Cyanogen, gemischt mit einem beträchtlichen Antheile Säure, welche nicht zersetzt worden, und die Wände der Röhre beschlagen mit einem leichten Anflug von Kohle. Hierin gleicht diese Säure dem hydrothionsauren Gase; denn Cluzel hat gezeigt, daſs dieses sich vermittelst der Hitze zum Theil zu Schwefel und Hydrogen reducirt.

Es ist oben bemerkt, daſs das Eisen in der Rothglühhitze die Hydrocyansäure zersetzt; das dabey aufgefangene Gas ist ein Gemenge von gleichen Theilen Wasserstoff und Stickstoff; die Kohle der Säure setzt sich gröſstentheils um das Eisen an, und der kleinste Theil verbindet sich damit. Kupfer und Arsenik wirken nicht auf die Hydrocyansäure. Platin scheint sie bey hoher Temperatur zu zersetzen, doch nur mit denselben Resultaten, wie die bloſse Hitze.

Die Oxyde üben auf die Hydrocyansäure eine verschiedene Wirkung aus, welche von ihrer Verwandtschaft für den Sauerstoff abhängt.

Ich brachte Baryt, aus salpetersaurem Baryt frisch bereitet, in einer Glasröhre zum Dunkelrothglühen, und lieſs über die Oberfläche desselben hydrocyansauren Dunst steigen. Der Baryt wurde schwach weiſsglühend, erweichte sich und trocknete sich darauf: Wasser entband sich nicht, wohl aber ein sehr reines Wasserstoffgas *).

*) Diesen Versuch kann man bequem anstellen, wenn man den hydrocyansauren Dunst, mit Stickgas oder Wasserstoffgas vermischt, in einer kleinen umgebogenen Glocke über einer Weingeistlampe erhitzt; nur erblickt man dabey kein Weiſsglühen, weil die Wirkung nicht rasch genug ist. In der Kälte wirkt die Baryterde nicht merklich auf den hydrocyansauren Dunst. *GL.*

Dieser Versuch beweist, dafs der Baryt den hydrocyansauren Dunst eben so zersetzt, wie das hydrochlorinsaure Gas, allein man erhält durch den erstern Wasserstoff und durch letzteres Wasser, wegen der Verschiedenheit der Verwandtschaften des Baryums für das Cyanogen und für das Chlorin.

Da nun die Hydrocyansäure bey der Verbindung mit dem Baryt ihren Wasserstoff verliert, so entsteht hier ein wirkliches Cyanbaryum. Wenn man dieses mit dem Wasser in Berührung bringt, so sollte eigentlich eine Verbindung entstehen, welche den chlorinsauren, iodinsauren und schwefliechtsauren Salzen analog seyn müfste, d. h. ein Salz, enthaltend eine Säure, welche, durch Sauerstoff und Cyanogen gebildet, die eigentliche Cyansäure darstellen würde. Allein hier tritt ein besonderer Umstand ein, wodurch die Resultate bestimmt werden: es ist nämlich das Cyanogen zusammengesetzt und die Verwandschaft der einzelnen Bestandtheile scheint kräftiger zu wirken, als die des Ganzen. Wenigstens ist gewifs, dafs durch die Auflösung der Cyanverbindung in Wasser keine oxygenirte Cyanverbindung entsteht. Nachher werde ich diesen Gegenstand näher prüfen *).

---

*) Es giebt eine Säure, welche aus Cyanogen und Sauerstoff zusammengesetzt ist. Sie stellte sich mir zum ersten Male im Sommer des vorigen Jahres dar, als ich Kohlensäuregas mit salpetriger Säure in Berührung brachte. Seitdem habe ich sie noch auf andern Wegen erhalten. (*Welther*'s Bitterstoff). Sie besteht, wie es mir scheint, aus 2 D. Kohlenoxyd und 1 D. salpetriger Säure oder vielmehr aus 1 D. Cyanogen (= 2 X 5,7 Kohlenstoff + 3 X 4,5 Azot) und 5 D.

Statt des Baryts kann man sich auch des durch Alkohol gereinigten Kali bedienen; dieser Versuch läſst sich in einer kleinen gekrümmten Glasglocke anstellen, und ist sogar noch leichter als der vorige. Man erhält ebenfalls eine Cyanverbindung, und Wasserstoff entwickelt sich, allein in weit beträchtlicher Menge, als die Hydrocyansäure liefern sollte, weil der Wassergehalt des Kali zur Zersetzung eines Theils von Cyanogen beyträgt.

Auch ein Cyannatron habe ich dargestellt, indem ich in einer Glasröhre bey einer Dunkelrothglühhitze hydrocyansauren Dunst zu trocknem basischen kohlensauren Natron treten lieſs. Die Säure des Salzes wird frey, und man erhält ein brennbares Gas, welches kein reines Wasserstoffgas ist, da bey einer erhöhten Temperatur entweder dies Gas oder der hydrocyansaure Dunst im Stande sind, auf die Kohlensäure zu wirken und einen Theil derselben zu zersetzen.

Ich habe schon gezeigt, daſs durch das Kupferoxyd die Hydrocyansäure in der Rothglühhitze vollständig zersetzt und das Kupfer hergestellt wird, wobey man Wasser und ein Gemenge von Kohlen-

(= 6 × 7,5) Oxygen. Ich werde von ihr umständlich reden in einem der nächsten Hefte. Es ist mir wahrscheinlich, daſs die Oxycyansäure auch in der Natur und namentlich in der Erde der künstlichen Salpeterpflanzungen vorkomme, wenigstens sind hier alle Bedingungen zu ihrer Bildung vorhanden. Finden sich ja auch die Chlorinsäure und die Phosgensäure, welche man zu den neuesten Erzeugnisen rechnet, in der Natur, letzte in dem salzsauren Bley von Derbhysir. *Döbereiner.*

säure und Stickgas in dem Verhältnisse wie 2 zu 1 erhält: allein ich wollte mich auch überzeugen, ob die Einwirkung dieser Körper auf einander bey gewöhnlicher Temperatur eine andere sey; deshalb brachte ich das Deutoxyd des Kupfers in einer Röhre in ein Gemisch von Hydrocyansäure und Wasserstoffgas: eine allmählige Absorption fand zwar Statt, allein sie war nicht so stark, als sie bey einer gänzlichen Zerstörung des Dunstes hätte seyn müssen. Als ich die Röhre umkehrte, um mich durch den Geruch zu überzeugen, ob noch hydrociansaurer Dunst übrig geblieben sey, so bemerkte ich zu meinem Erstaunen, dafs Cyanogen sich gebildet hatte, welches an seinem starken und durchdringenden Geruch leicht zu erkennen ist. Gelinde erwärmt schied das Oxyd viel Wasser aus. Hiernach scheint die Hydrocyansäure mit dem Kupferoxyde sich eben so zu verhalten, wie die Hydrochlorinsäure mit dem Manganoxyde. Als ich das Kupferoxyd in die tropfbarflüssige mit Wasser verdünnte Säure brachte, so wurde nach einigen Tagen der Geruch nach Cyanogen sehr merkbar, und das Oxyd wurde weifs an der Oberfläche. Das Manganhyperoxyd absorbirt binnen wenigen Stunden den hydrocyansauren Dunst vollständig, aber das Cyanogen zeigt sich nicht. Ich werde unter andern andern Umstande genauer prüfen, was hiebey vorgeht.

Das rothe Quecksilberoxyd wirkt in der Hitze so lebhaft auf den hydrocyansauren Dunst, dafs die Verbindung, welche hieraus entstehen sollte, durch die entwickelte Hitze zerstört wird. Dasselbe geschieht, wenn man etwas concentrirte Hydrocyansäure auf das Oxyd giefst: es entsteht eine

große Temperaturerhöhung, welche eine gefährliche Explosion veranlassen würde, wenn man mit beträchtlichen Mengen operiren wollte. Wenn die Säure verdünnt ist, so löst sich das Oxyd ebenfalls rasch und mit Wärmeentwicklung, aber ohne Gasentbindung; auf, und man erhält das Product, welches man mit dem Namen blausaures Quecksilber bezeichnet. Als ich das Oxyd in ein Gemisch von hydrocyansaurem Dunst und Wasserstoffgas brachte, ohne die Temperatur zu erhöhen, so ging die gänzliche Absorption des Dunstes in wenigen Minuten vor sich. Nachdem ich die Röhre von Wasserstoff geleert und mit einem neuen Gemenge gefüllt hatte, um das Resultat noch bemerkbarer zu machen, so geschah die Absorption eben so vollständig als das erste Mal, und das Wasserstoffgas behielt sein Volumen bey, welches beweist, dafs dieses an der Erscheinung keinen Antheil hatte. Nach mehrern ähnlichen Operationen hatte sich das Oxyd an den Wänden der Röhre angesetzt; auf den Boden der Röhre herabgeschoben und gelinde erhitzt, dunstete es viel Wasser aus.

Wenn also das Quecksilberoxyd in der Kälte auf die Hydrocyansäure wirkt, so verbindet sich der Sauerstoff des ersten mit dem Wasserstoff der letzten, welche durch diesen Verlust zu ihrem Radical reducirt wird; folglich mufs man hier kein hydrocyansaures Salz, sondern ein Cyanquecksilber erhalten. Das gewöhnliche blausaure Quecksilber unterscheidet sich hiervon nicht, und mufs daher eben so genannt werden.

Da das rothe Quecksilberoxyd mit solcher Leichtigkeit den hydrocyansauren Dunst absorbirt, so

ist es sehr dazu geeignet, den Dunst von den meisten Gasarten, womit derselbe vermischt seyn könnte, zu scheiden. Mehrere Male habe ich es mit Erfolg gethan.

Aus diesen wenigen Versuchen sieht man, dafs die Oxyde verschieden auf den hydrocyansauren Dunst einwirken. Diejenigen, worin der Sauerstoff stark verdichtet ist, entbinden das Hydrogen desselben, und bilden dann Cyanverbindungen der Oxyde; aber die Oxyde, in welchen der Sauerstoff nur schwach verdichtet ist, üben darauf eine so veränderliche Wirkung aus, dafs es nöthig ist, noch mehr Versuche anzustellen, als von mir geschehen, um zu einem Hauptresultate zu gelangen.

Zweyter Abschnitt.

Von dem Cyanogen oder Radicale der Blausänre.

Bey der Zersetzung des Cyanquecksilbers vermittelst der Wärme entdeckte ich das eigenthümliche Gas, welches ich mit der Benennung Cyanogen bezeichnet habe; da aber das Cyanquecksilber in seiner Zusammensetzung sehr verschieden ist und alsdann nicht immer dieselben Producte liefert, so will ich zuvörderst angeben, wie man es bereiten mufs.

Wenn man rothes Quecksilberoxyd mit Berlinerblau digerirt, so erhält man eine vollkommen neutrale Cyanverbindung, welche in langen vierseitigen, schief abgestumpften Prismen crystallisirt. Durch Abdampfen und wiederholtes Crystallisiren kann man sie von ihrem Eisengehalte befreien,

allein ich ziehe es vor, nach Prousts Angabe, sie mit dem Deutoxyde des Quecksilbers, welches das Eisenoxyd vollständig niederschlägt, zu kochen und darauf das überschüssige Merkuroxyd mit etwas Hydrocyansäure oder auch mit Hydrochlorinsäure zu sättigen. Diese also bereitete Cyanverbindung zersetze ich durch die Hitze, um das Radical der Blausäure zu gewinnen; für gewöhnliche Versuche bedarf es jedoch solcher Vorsicht nicht.

Siedet man diese Cyanverbindung mit dem Deutoxyde des Quecksilbers, so löst sie eine beträchtliche Menge desselben auf; aus der neutralen Verbindung wird eine basische; sie crystallisirt nicht mehr in Prismen, sondern in sehr kleinen Büscheln und ihre Auflöslichkeit scheint sich etwas vermehrt zu haben. Bey dem Abdampfen zur Trockne verkohlt sie sich sehr leicht, weshalb man nur die Hitze des Marienbades anwenden darf. Diese Verbindung, welche man ein basisches blausaures Salz hätte nennen können, ist zuerst von *Proust* bemerkt worden (*Annales de chimie Tom. LX. p.* 228). Zersetzt durch die Hitze giebt sie zwar wohl Cyanogen, aber vermischt mit Kohlensäure und Stickgas, Proust will Ammoniak, Oel in grofser Menge, kohlensaures Gas, Stickgas und Kohlenoxydgas erhalten haben; ich habe nicht die leiseste Spur von Oel und Ammoniak entdecken können, obgleich ich mich sehr bemühte, sie zu finden.

*) Auch *Simon* will hierbei brandiges Oel mit etwas Säure haltigem Wasser, wie auch Ammoniak entstehen gesehn haben (vergl. *Scherer's* allg. Journ. d. Chem. VIII. S. 48). Ich selbst erhielt, bereits vor einem Jahre, als ich total entwässertes blausaures Queeksilber destillirte (von dem

Die Genauigkeit des Herrn *Proust* war mir zu bekannt, als dafs ich an den von ihm erhaltenen Resultaten hätte zweifeln sollen; daher war ich geneigt zu glauben, dafs die Cyanverbindung, welche er anwandte, von der meinigen ganz verschieden gewesen. Nach einigen Untersuchungen gelang es mir endlich, die Ursache der Verschiedenheit unserer Resultate aufzufinden. *Proust* hat einer feuchten Cyanverbindung sich bedient, indefs die meinige sehr trocken war. Ohne Beysein des Wassers würde ihm auch die Entdeckung des Cyanogens nicht entgangen seyn. Das neutrale und vollkommen trockne Cyanquecksilber giebt blofses Cyanogen, feucht hingegen liefert es blofs Kohlensäure, Ammoniak und vielen hydrocyansauren Dunst. Bedient man sich der basischen und feuchten Cyanverbindung, so erhält man dieselben Producte in verschiedenen Verhältnissen, mehr Stickgas und eine braune Flüssigkeit, die *Proust* für Oel gehalten, aber es nicht ist.

Um also ein reines Cyanogen zu bekommen, darf man nur ein neutrales und besonders ein voll-

ich jedoch nicht weifs, ob es neutral oder basisch gewesen), nichts anders als eine gasförmige Flüssigkeit, welche sich mir bey näherer Untersuchung als eine Verbindung von Kohle und Azot ankündigte. Ich nannte sie in meinen Vorlesungen gekohltes Azotgas und betrachtete sie als dehydrogenirte Blausäure, von der ich mir auch früher vorgestellt hatte, dafs sie in diesem Zustande im Berlinerblau, und in allen unauflöslichen Zusammensetzungen, welche durch die Wechselwirkung der Blausäure und verschiedener Metalloxyde resultiren, enthalten seyn mufs. Amtliche und anderweite chemische Untersuchungsarbeiten und einige Furcht vor der Wirkung der Blausäure auf den Organismus, hielten mich ab, das Gefundene untersuchend weiter zu prüfen. *Döbereiner.*

kommen trocknes Cyanquecksilber nehmen. Wenn ich früher den Einfluſs der Feuchtigkeit gekannt hätte, so würde mir die Analyse des Cyanogens weit weniger Zeit gekostet haben, weil alsdann die Abweichung der Mengen des Wasserstoffgases und die Anomalien, welche daraus folgten, mich nicht so sehr in Verlegenheit gesetzt haben würden.

Da ich glaube gezeigt zu haben, daſs die neutrale Verbindung, welche man blausaures Quecksilber nennt, eine Cyanverbindung ist, so möchte es scheinen, daſs die eben erwähnte basische Zusammensetzung ein Sous-Cyanur sey; allein dem ist nicht also: es ist die Verbindung des Merkuroxydes mit Cyanquecksilber*), analog vielen andern gleichartigen Zusammensetzungen, die noch nicht hinlänglich bezeichnet sind, und für die ich die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch nehme. Wenn man das Chlorinquecksilber des zweyten Grades (*Deutochlorure*) durch Kali zersetzt, so erhält man, sobald das Kali nicht vorwaltet, einen ziegelrothen Niederschlag, der eine dreifache Verbindung von Chlorin, Sauerstoff und Quecksilber oder eine zweyfache Verbindung des Quecksilberoxydes mit Chlorinquecksilber darstellt. Die Benennung basisches Chlorinquecksilber (*souschlorure*) ist hierfür nicht eigentlich passend, vielmehr möchte es ein oxydirtes Chlorinquecksilber (*oxychlorure*)

---

*) In dem französischen Originale steht, statt *Cyanure*, „*Cyanogene*". Dieſs ist bestimmt ein Druckfehler, denn es ist hier von einer Verbindung die Rede, welche derjenigen ähnlich ist, die *Gay-Lussac oxychlorure* zu nennen vorschlägt. *Döbereiner.*

seyn. Das schwefelhaltige Antimonoxyd, welches man auch ein oxydirtes Schwefelantimon (*oxysulfure d'antimoine*) nennen könnte und viele andere Verbindungen befinden sich in demselben Falle. Bey dieser Gelegenheit muſs ich bemerken, daſs die zusammengesetzten Verbindungen, aus dem Zusammentreten zweyer Doppelverbindungen hervorgehend, im Allgemeinen ein gemeinschaftliches Element, das der einzelnen Verbindung zugleich angehört, besitzen müssen. Hiervon bieten die Salze zahlreiche Beyspiele dar, vornehmlich die dreyfachen Salze, welche beständig aus zwey Salzen derselben Art bestehen; und es würde schwer seyn, eine Zusammensetzung von einer Chlorin- oder Schwefelverbindung mit einem eigentlichen Salze anzuführen *). Ich komme jetzt wieder auf das Verfahren, das Cyanogen zu bereiten.

Wird das Cyanquecksilber in einer kleinen Glasretorte oder in einer Röhre, welche an einem Ende

---

*) Der Verbindungen der Haloide mit Oxyden giebt es auſserordentlich viele, aber nur wenige derselben sind untersucht und genau bekannt. Ich habe mehrere dieser Zusammensetzungen dargestellt und zerlegt und ich finde, daſs sie aus 1 Verhältniſse Haloid und 1—3 ode 15 Verhältniſsen Oxyd bestehen. Wahrscheinlich giebt es eben so viele einfache Zusammensetzungen aus Chlorin und Oxygen in diesen Verhältniſsen: zwey derselben kennen wir schon, das Chlorinoxyd und die Chlorinsäure. Das sogenannte basische salzsaure Bley, das basische salzsaure Kupfer (Atakamit) u. s. w. sind aus 1 D. Haloid und 5 D. Oxyd zusammengesetzt. Eine ähnliche Verbindung in diesem Verhältniſse scheint die Glasur des alten englischen Steinguts, welche durch Kochsalz veranlaſst wird, zu seyn. *Döbereiner.*

zugeschmolzen ist, der Wärme ausgesetzt, so fängt es bald an, sich schwarz zu färben; es scheint zu schmelzen wie eine thierische Substanz, und nun entwickelt sich das Cyanogen reichlich. Das Gas ist rein von Anfang der Operation bis zu Ende, wenn nur die Hitze nicht zu stark ist: denn wenn sie bis zum Schmelzen des Glases getrieben wird, so entwickelt sich etwas Stickgas. Es geht etwas Quecksilber mit einer beträchtlichen Menge Cyanquecksilber über, und als Rückstand bleibt eine Kohle schwarz, wie Rufs und auch so leicht wie dieser; hierauf werde ich nachher zurückkommen. Auch das Cyansilber giebt Cyanogen, wenn man es erhitzt, aber das aus dem Quecksilber ist jedem andern vorzuziehen.

Das Cyanogen ist ein permanent elastisches Fluidum. Der Geruch, welcher sich nicht beschreiben läfst, ist sehr stark und durchdringend. Die Auflösung im Wasser hat einen sehr stechenden Geschmack. Es ist brennbar; die Flamme ist bläulicht, gemischt mit Purpurroth. Die Dichtigkeit desselben, verglichen mit der der atmosphärischen Luft, ist 1,8064. Ich fand sie dadurch, dafs ich eine Glaskugel, welche ohngefähr zwey und einen halben Litre fafst, und welche, bis zu demselben Grade luftleer gemacht, zuerst mit Luft und dann mit Cyanogen angefüllt, bey derselben Temperatur und bey gleichem Luftdruck wog. Folgendes gab der Versuch.

Gewicht des leeren Gefäfses . . .	A + 0,086 Gr.
— des mit Luft gefüllten Gefäfses	A + 2,824 —
— des mit Cyanogen gefüllten	A + 5,023 —

Das Gewicht des Cyanogens dividirt durch das

Gewicht der Luft giebt die Verhältnifszahl 1,8064. Den Einflufs der Feuchtigkeit habe ich hier vernachläfsigt, weil ich sie nicht genau kenne und daher die Correction unsicher geblieben seyn würde; übrigens ist sie auch so wenig bedeutend, dafs sie füglich übergangen werden kann.

Das Cyanogen erträgt eine sehr hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Wasser, womit ich dasselbe einige Minuten schüttelte, löste bei einer Temperatur von 20° beinahe vier und ein halb Mal sein Volum davon auf; absoluter Alkohol nimmt davon das Drey- und Zwanzigste seines Volums auf. Schwefeläther und Terpenthinöl nehmen wenigstens eben so viel als das Wasser auf, allein die Menge habe ich nicht genau zu bestimmen mich bemüht.

Die Lacmustinctur wird von dem Cyanogen geröthet. Wenn man die Auflösung erwärmt, so entweicht das Gas wieder, vermischt mit ein wenig Kohlensäure und die blaue Farbe des Lacmus stellt sich wieder her. Die Kohlensäure entsteht ohne Zweifel aus der Zersetzung eines kleinen Antheils von Cyanogen und Wasser. Es entfärbt die rothe Auflösung des schwefelsauren Mangans, eine Eigenschaft, welche das hydrocyansaure Gas nicht besitzt, und ein Beweis, dafs seine Elemente beweglicher sind als die des letzten. Auf trocknem Wege treibt es aus den kohlensauren Salzen die Säure aus.

Von den einfachen Körpern, welche ich mit dem Cyanogen bey einer Weingeistlampe, deren Hitze das Glas nicht schmelzte, in Berührung gebracht habe, konnten Phosphor, Schwefel und Jodin in diesem Gase verflüchtigt werden, ohne eine

Veränderung zu erleiden *); auch das Gemisch desselben mit Hydrogen wurde bey gleicher Temperatur nicht geändert, selbst nicht dann, wenn ich einige electrische Funken durchschlagen liefs. Kupfer und Gold verbinden sich damit nicht, allein das Eisen zersetzt es zum Theil bey einer Rothglühhitze, die dem Weifsglühen nahe kommt: es bedeckt sich mit einer sehr leichten Kohle und wird spröde; der unzersetzte Antheil des Gases ist mit Stickgas vermischt: bey einer Probe betrug das Stickgas 0,44 des Gemisches, im Allgemeinen aber ist es in geringerer Menge vorhanden. Das Platin, welches ich neben das Eisen gelegt hatte, war unverändert geblieben; die Oberfläche desselben und der Röhre war nicht mit Kohle bedeckt, wie es bey dem Eisen der Fall war.

Das Kalium wirkt in der Kälte nur langsam auf das Cyanogen, weil es sich an der Oberfläche mit einer Kruste überzieht, welche die gegenseitige Einwirkung verhindert. Erhitzt über der Weingeistlampe, wird das Kalium schnell weifsglühend, das Gas fängt an verschluckt zu werden, die brennende Scheibe wird allmählig kleiner und wenn sie ganz verschwindet, was nach einigen Secunden geschieht, so hört auch die Absorption auf. Angenommen, man hätte ein Maafs von Kalium angewandt, das aus dem Wasser 50 Theile Wasserstoff-

*) Ganz andere Resultate würden hervorgegangen seyn, wenn *Gay-Lussac* Cyanquecksilber mit Phosphor, Schwefel und Iodine in hoher Temperatur behandelt hätte. Er würde ganz neue und merkwürdige Zusammensetzungen erhalten haben. *Döbereiner.*

gas entwickeln könnte, so wird man finden, daſs 48 bis 50 Theile Gas verschwinden. Behandelt man den Rückstand mit Kali, so bleiben gewöhnlich 4 bis 5, oft auch 10 bis 12 Theile Wasserstoffgas übrig. Ich habe viele Versuche angestellt, um den Ursprung dieses Gases zu entdecken und glaube ihn endlich gefunden zu haben: es entsteht nämlich aus dem Wasser, welches das Cyanquecksilber zurückhält, wenn es nicht gehörig getrocknet worden. Es entsteht dann hydrocyansaurer Dunst, der bey der Zersetzung durch das Kalium die Hälfte seines Volums Wasserstoffgas als Rückstand übrig läſst. Ehe ich diese Ursache kannte, hatte ich aus der veränderlichen Menge des Wasserstoffgases den Schluſs gezogen, daſs es mit dem Cyanogen in keiner Beziehung stehen konnte, es ist aber befriedigender zu wissen, welcher Quelle man es zuschreiben muſs. Ich folgere also aus diesem Versuche, daſs das Kalium ein eben so groſses Volum Cyanogen verschluckt, als es Hydrogen aus dem Wasser entwickelt haben würde.

Die Verbindung des Kaliums mit dem Cyanogen ist gelblich; sie löst sich im Wasser ohne Aufbrausen auf und verhält sich sehr alkalinisch. Im Geschmack gleicht sie völlig dem hydrocyansauren Kali, dessen sämmtliche Eigenschaften sie an sich trägt.

Dieser Versuch ist ohnstreitig sehr belehrend, aber nicht hinreichend, die wahre Beschaffenheit des Cyanogens aufzuklären. Da das Gas sehr leicht entzündlich ist, so lieſs ich es in dem Voltaischen Eudiometer mit etwa zwey und ein halb Mal seines Volumens Sauertoffgas verpuffen. Die Detonation ist so heftig, daſs mir einmal ein Eudiometer zer-

brach; die Flamme, womit sie begleitet ist, erscheint bläulich, wie die Flamme des im Sauerstoffgase brennenden Schwefels.

Angenommen, man operire mit 100 Theilen Cyanogen, so wird man nach dem Verbrennen eine Raumverminderung von 4 bis 9 Theilen vorfinden; behandelt man den Rückstand mit Kali oder Baryt, so vermindert er sich um 195 bis 200 Theile, welche kohlensaures Gas sind. Von neuem über Wasser vermittelst Hydrogen analysirt, liefert der Rückstand 94 bis 98 Theile Stickgas, und das Sauerstoffgas, welches er enthält hinzugerechnet zu demjenigen, welches in dem kohlensauren Gase sich befindet, trift, bis auf 4 bis 5 Hunderttheile, ganz mit der angewandten Sauerstoffmenge überein.

Uebersieht man die kleinen Abweichungen dieser Zahlen von den einfachen Verhältnifsen, welche eben so wohl wie die Gegenwart des Wasserstoffs davon abhängen, dafs in dem Cyanogen sich eine abweichende Menge von hydrocyansaurem Dunst befindet, der von der rückständigen Feuchtigkeit des Cyanquecksilbers herrührt: so kann man annehmen, dafs das Cyanogen genau so viel Kohlenstoff enthält, um das doppelte Volum desselben an Kohlensäure hervorzubringen, d. h. zwey Volume Kohlenstoff, nebst einem Volum Stickstoff, sämmtlich zu einem einzigen Volume verdichtet. Ist diese Annahme richtig, so mufs die Dichtigkeit des Radicals, welche daraus abgeleitet werden kann, auch in der Erfahrung wieder gefunden werden. Nun aber beträgt, die atmosphärische Luft als Einheit gesetzt

die doppelte Dichtigkeit des Kohlenstoffs	$=0,8320$
die einfache Dichtigkeit des Stickstoffs	$=0,9691$
Und die Summe ist	$=1,8011$

folglich müfste die Dichtigkeit des Cyanogens, aus der gegebenen Analyse berechnet, gleich 1,8011 seyn; der Versuch hat 1,8064 gegeben. Aus der Uebereinstimmung dieser beiden Zahlen darf man schliefsen, dafs die Analyse genau ist, und kann die geringen vorhin bemerkten Abweichungen, deren eigentlicher Grund mir klar scheint, übersehen *).

Wenn man die Analysen des Cyanogens und der

*) Da ich bey der Bestimmung der Dichtigkeit des Cyanogens den Einflufs der Feuchtigkeit noch nicht kannte, so ist es wahrscheinlich, dafs dieses Gas ein klein wenig hydrocyansauren Dunst enthielt, wodurch seine Dichtigkeit etwas hätte vermindert werden sollen.

Die Volumverminderung, die man nach der Verpuffung des Cyanogens mit dem Oxygen bemerkt, so wie auch das Deficit an Kohlensäure, an Stickstoff und Sauerstoff ist leicht zu erklären durch die Gegenwart von ein wenig hydrocyansauren Dunst. Denn wenn man diesen mit Sauerstoff verpufft, so vermindert sich das Gasvolum des Dunstes um Dreyviertel, und dabey entsteht nur Ein Volum Kohlensäure, da doch das Cyanogen zwey Volume hervorbringt; er giebt nur ein halbes Volum Stickstoff, und endlich, er enthält Wasserstoff, der ein viertel Volum Sauerstoff wegnimmt. Als ich Cyanogen verpuffte, bemerkte ich kein salpetrigsaures Gas, aber die Bildung dieser Säure ist nicht blofs von dem Daseyn des Stickstoffs in einer Verbindung abhängig; sie wird auch durch das Verhältnifs, in welchem sie sich darin befindet, bestimmt. *Gl.*

Hydrocyansäure mit einander vergleicht, so findet man, daſs 1 Volum Hydrogen zu 1 Volum Cyanogen hinzugefügt, genau zwey Volume hydrocyansauren Dunst giebt, woraus folgt, daſs die Dichtigkeit des letztern gleich ist der halben Summe der Dichtigkeiten des Cyanogens und des Hydrogens. Hierin gleicht das Cyanogen dem Chlorin und dem Jodin; denn auch diese verbinden sich mit einem gleichen Volum Hydrogen, um zwey Volume hydrochlorinsaures oder hydriodinsaures Gas hervorzubringen.

Jetzt ist es leicht, sich zu überzeugen, daſs die Einwirkung des Kaliums auf das Cyanogen mit derjenigen, welche dies Metall auf die Hydrocyansäure ausübt, übereinstimmt. Wir haben gesehen, daſs es 50 Theile Cyanogen absorbirt, und haben auch gefunden, daſs es 100 Theile Hydrocyansäure zersetzt und daraus 50 Theile Wasserstoff entwickelt. Da nun aber 100 Theile hydrocyansaurer Dunst weniger 50 Theil Wasserstoffgas genau 50 Theile Cyanogen darstellen, so stimmen beide Resultate vollkommen überein, und die beiden Verbindungen, welche man erhält, müssen identisch seyn: dieſs wird vollkommen durch die Erfahrung bestätigt.

Ueberzeugt, daſs die Analyse des Cyanogens von groſser Wichtigkeit sey, versuchte ich sie noch mit Hülfe anderer Mittel. Ich brachte in eine Glasröhre Cyanquecksilber und legte darauf braunes Kupferoxyd, das ich dann bis zum Dunkelrothglühen erhitzte. Als ich nun auch den Theil der Röhre, wo sich das Cyanquecksilber befand, allmählig erhitzte, so entwickelte sich nach und nach

Cyanogen und ging zu dem Oxyde über, welches dasselbe völlig zersetzte, indem es ihm sein Oxygen gänzlich abtrat. Das erhaltene Gas, gewaschen mit Kali zu verschiedenen Zeiten während der Operation, gab bloſs 0,19 bis 0,30 Stickgas statt 0,33, die ich nach meiner Analyse hätte erhalten sollen. Vermuthend, daſs sich hier eine stickstoffhaltige Verbindung gebildet haben möchte, wiederholte ich den Versuch, indem ich auf das Oxyd eine Schicht grober Kupferfeile legte und diese mit dem Oxyde in gleicher Temperatur erhielt. Bey dieser veränderten Vorrichtung war der Erfolg sehr regelmäſsig; denn die kleinste Menge Stickstoff, welche ich während des ganzen Verlaufs des Versuchs erhielt, betrug 32,7 von 100 Theilen des Gasgemenges und die gröſste stieg auf 34,4. Aber das Mittel aller Proben war:

Stickgas	33,6
kohlensaures Gas . .	66,4

ein Resultat, welches mit gröſster Evidenz beweist, daſs das Cyanogen zwey Volume Kohlendunst und ein Volum Stickstoff enthält.

Statt das Cyanogen zum Kupferoxyde treten zu lassen, machte ich bey einem andern Versuche ein Gemenge von 1 Theile Cyanquecksilber und 10 Theilen Oxyd, brachte es in eine Glasröhre, die an einem Ende verschlossen war, und legte darüber Kupferfeile, die ich zuerst bis zum Dunkelrothglühen erhitzte. Als darauf auch das Gemenge allmählig erhitzt wurde, so ging die Zersetzung mit gröſster Leichtigkeit von Statten. Die Proben des Gasgemisches, das während des Verlaufs der Operation sich entwickelt, gaben etwas weniger regel-

mäſsige Resultate, als der vorige Versuch: das Mittel daraus war:

Stickgas . . .	34,6 statt 33,3	
kohlensaures Gas .	65,4 statt 66,6.	

Bey einem andern Versuche erhielt ich

Stickgas . . .	32,2
kohlensaures Gas .	67,8,

und wenn man das Mittel aus beiden zieht, so erhält man

Stickgas . . .	33,4
kohlensaures Gas .	66,6.

Ich richtete meine Aufmerksamkeit auf das Wasser, das bey diesen Versuchen hätte entstehen können, aber es zeigte sich so wenig, daſs die Menge desselben nicht zu bestimmen war; ein neuer Beweis, daſs der Körper, welchen man blausaures Quecksilber nennt, eine Cyanverbindung dieses Metalls ist. Durch diese Versuche scheint erwiesen zu seyn, daſs in der genannten Verbindung der Kohlenstoff zum Stickstoff in demselben Verhältnisse steht, wie in dem Cyanogen. Doch wenn dem also ist, warum bleibt eine kohlige Substanz zurück bey der Zersetzung der Cyanverbindung in der Hitze. Diese Schwierigkeit hat mich einige Zeit in Verlegenheit gesetzt, aber es ist mir, wie ich glaube, gelungen, sie zu lösen. Ich habe bemerkt, daſs wenn das Cyanquecksilber einer zu hohen Hitze ausgesetzt wurde, das Cyanogen gegen das Ende der Operation mit 7 bis 8 Hundertel Stickgas vermischt war; es ist daher nur noch nöthig, die kohlige Masse zu analysiren, um zu sehen, ob sie Stickstoff enthält, und in welchem Verhältniſs. Das Gewicht einer Menge dieser Cyanverbindung,

welche mir 3 Liter Gas gab, beträgt ohngefähr 0,25 Gramme; ein Theil dieser Substanz mit rothem Quecksilberoxyd geglühet, liefs keinen Rückstand; der andere Theil wurde mit einem grofsen Uebermaafse Kupferoxyd gemengt und in einer Glasröhre erhitzt. Da ich auf das Gemenge kein Kupfer gelegt hatte, so zeigte das Gas, welches sich entband, einen Geruch nach Salpetergas und wurde merkbar röthlich, als ich Luft hinzuliefs, obgleich der Antheil an Salpetergas nicht über 5 bis 6 Hundertel stieg. Hundert Theile des Gasgemenges, mit einer Kalilösung gewaschen, liefsen einen Rückstand von 32 Theilen, welcher noch einen leichten salpetrichten Geruch behielt, so dafs das Verhältnifs des Stickstoffs noch etwas geringer seyn mufs. Aber wenn man zu dieser Menge Stickstoff auch jene hinzurechnet, die sich am Ende der Destillation des Cyanquecksilbers entbindet, so nähert sich das Verhältnifs des Stickgases zum kohlensauren Gase sehr jenem von 1 zu 2, wie es die andern Analysen gegeben. Ich bedaure indefs, das Verhältnifs dieser verschiedenen Producte nicht genauer bestimmt zu haben.

Jetzt, da wir die Bestandtheile des Cyanogens kennen, wollen wir untersuchen, wie es sich zu alkalischen Basen verhält.

Wenn man eine Auflösung von sehr reinem Kali zu diesem Gase treten läfst, so ist die Absorption rasch; wenn die Auflösung nicht zu concentrirt ist und von dem Cyanogen nicht gänzlich gesättigt wird, so färbt sie sich kaum citrongelb; wenn aber das Cyanogen darin im Uebermaafse sich befindet, so erhält man eine braune Auflösung, gleichsam als

wenn sie Kohle enthielte. Giefst man diese mit dem Cyanogen verbundene Kalilösung in eine wenig oxydirte Eisenauflösung und schüttet man eine Säure hinzu, so erhält man Berlinerblau. Nach diesen Erscheinungen könnte man glauben, dafs das Cyanogen in dem Augenblicke, da man es mit dem Kali verbindet, sich zersetze; allein dieser Schlufs würde zu voreilig seyn. Ich werde vielmehr erweisen, dafs dieser Körper, vermittelst einer kalischen Auflösnng zersetzt, beständig Kohlensäure, Hydrocyansäure und Ammoniak erzeugt. Nun aber entsteht kein Niederschlag, wenn man Barytwasser in die Auflösung des Cyanogens in Kalilösung schüttet; dies beweist, dafs sie keine Kohlensäure enthält. Schüttet man in diese Auflösung Kalk im Uebermaafs, so zeigt sich keine Spur von Ammoniak. Wenn sich hier also keine Kohlensäure und kein Ammoniak bildet, so ist dies ein offenbarer Beweis, dafs das Wasser nicht zersetzt worden, und dafs folglich keine Hydrocyansäure entstehen konnte. Aber woher kommt es denn, dafs die Auflösung des Cyanogens im Kali Berlinerblau mit einer Eisenauflösung und einer Säure hervorbringt? Hier ist die Lösung dieser Schwierigkeit.

Wenn man eine Säure in eine Auflösung des Cyanogens in Kali schüttet, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen von kohlensaurem Gas, und zu gleicher Zeit zeigt sich ein starker Geruch nach Hydrocyansäure. Auch bildet sich Ammoniak, welches mit der angewandten Säure in Verbindung bleibt, und vermittelst des ätzenden Kalks dem Geruche bemerkbar gemacht wird. Da man nun aber eine Säure zuschütten mufs, um Berlinerblau zu erhalten, so ist dessen Entstehung nicht weiter räthselhaft.

Natrum, Baryt- und Strontianerde verhalten sich wie das Kali, und man darf demnach annehmen, daſs das Cyanogen mit den Alkalien eigenthümliche Verbindungen bildet, die so lange bestehen, bis irgend ein Umstand die Bildung neuer Producte veranlaſst. Diese Verbindungen sind wirkliche Salze, die ich für ganz analog denen durch Säuren gebildeten halte. Auch hat in der That das Cyanogen die Eigenschaften einer Säure: es enthält zwey Bestandtheile, Stickstoff und Kohle, von welchen der erstere einen ausgezeichneten säurebildenden Charakter hat; es röthet den Lacmus und neutralisirt die Basen. Auf der andern Seite verhält es sich jedoch in seiner Verbindung mit Wasserstoff als ein einfacher Körper, und diese doppelte Rolle, der zu Folge das Cyanogen als zusammengesetzter und einfacher Körper auftritt, macht seine Nomenclatur so schwierig.

Wie dem auch sey, die Verbindungen des Cyanogens mit den Alkalien, die ich mit dem allgemeinen Namen Cyanverbindungen (*Cyanures*) bezeichne, zersetzen sich nicht im Wasser, wie die alkalischen Chlorinverbindungen, welche darin zu chlorinsauren und hydrochlorinsauren Salzen werden; aber sobald man eine Säure hinzuschüttet, so entsteht 1) Kohlensäure, welche der Chlorinsäure entspricht und 2) Ammoniak und Hydrocyansäure, welche der Hydrochlorinsäure entsprechen *).

*) Es ist ausgemacht, daſs in allen Fällen, wo eine Verbindung von Azot mit Oxygen erfolgen soll, Elektricität mitwirken muſs. Da nun diese in jenem Falle nicht gegeben ist, und das Azot, selbst in seinem condensir-

Da man farbenlose Cyanverbindungen der Alkalien erhalten kann, so war es nothwendig, nachzuforschen, in welchem Verhältnisse die Kohlensäure, das Ammoniak und die Hydrocyansäure sich bilden, wenn man diese Cyanverbindungen durch eine Säure zersetzt. Die Absorption der Kohlensäure durch das Gemisch von Kali und Säure, das man anwenden muſs, macht diese Untersuchung schwierig; indeſs habe ich diese Veranlassung zum Irrthum auf folgende Weise zu vermeiden gesucht.

Ich bestimmte zwey gläserne Maaſse, das Eine für das Kali und das Andere für die Säure, so daſs bey der Mischung des Maaſses Säure mit dem Maaſse Kali die Säure nicht ganz neutralisirt wurde. Nach dieser Vorrichtung lieſs ich 149 Theile kohlensaures Gas in eine graduirte Röhre treten, und durch Ein Maaſs Kali absorbiren; nachher brachte ich in die Röhre, Ein Maaſs Hydrochlorinsäure. Es entwickelten sich bloſs 140 Theile Gas, und es blieben folglich 9 Theile Säure in der Auflösung des hydrochlorinsauren Kali zurück.

Darauf nahm ich 147 Theile Cyanogen, lieſs sie

ten Zustande, nicht die Fähigkeit besitzt, aus dem Wasser Oxygen anzuziehen: so fehlt hier die Bedingung zur Entstehung des Gegensatzes der Hydrocyansäure gänzlich und es kann statt desselben immer nur Kohlensäure hervorgehen. Würde man aber auf die Verbindungen des Cyanogens mit Alkalien in mäſsig befeuchtetem Zustande die beiden Pole der galvanischen Säule wirken lassen, so würde am positiven Pole derselben vielleicht oxycyansaures, am negativen hydrocyansaures Alkali entstehen. *Döbereiner.*

durch Ein Maafs Kali absorbiren, und setzte dann Ein Maafs Hydrochlorinsäure hinzu. Ich erhielt 141 Theile kohlensaures Gas; aber da ich wufste, dafs sich darin ein wenig hydrocyansaurer Dunst befand, so brachte ich es in Berührung mit rothem Quecksilberoxyd, wodurch die 141 Theile zu 137 vermindert wurden. Diese Zahl weicht wenig ab von 138, die ich nach dem ersten Versuche hätte erhalten sollen, und man kann daher mit Sicherheit zugeben, dafs bey der Zersetzung des Cyankalis vermittelst einer Säure Ein Volum kohlensaures Gas entsteht, welches genau gleich ist dem Volum des angewandten Cyanogens. Es ist also noch zu bestimmen, was aus dem andern Volum Kohlenstoff entsteht; denn das Cyanogen enthält davon zwey Volume und aufserdem Ein Volum Stickstoff.

Da sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers ein Volum Kohlensäure bildet, welche Ein Volum Sauerstoff enthält, so müssen auch zwey Volume Wasersstoff entstanden seyn. Abgesehen also von der Kohlensäure, bleiben uns

1 Volum Kohlendunst,
1 Volum Stickgas,
2 Volume Wasserstoffgas;

und hierdurch müssen die Bedingungen gegeben seyn, unter welchen diese drey Elemente sich gänzlich und dergestallt verbinden, dafs sie nur Hydrocyansäure und Ammoniak hervorbringen.

Nun aber giebt das Volum Kohlendunst mit $\frac{1}{2}$ Volum Stickstoff und $\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoff genau 1 Volum hydrocyansauren Dunst, und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff mit dem übriggebliebenem $\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoff erzeugen Ammoniakgas, indem dieses aus der Verbindung von

3 Theilen Wasserstoff und 1 Theile Stickstoff, beide um die Hälfte verdichtet, zusammengesetzt ist.

Diesemnach erzeugt ein gegebenes Volum Cyanogen, anfangs verbunden mit einem Alkali und darauf behandelt mit einer Säure, genau

1 Volum kohlensaures Gas,
1 Volum hydrocyansauren Dunst, und
1 Volum Ammoniakgas.

Es ist sehr auffallend zu bemerken, wie ein dem Anschein nach so verwickelter Versuch ein so einfaches Resultat giebt.

Die Metalloxyde scheinen nicht geeignet zu seyn, in dem Cyanogen eben solche Veränderungen, wie die Alkalien, zu bewirken. Das schwefelsaure Eisenoxydul (*protosulfate de fer*) fällte ich durch Kali, so daſs kein freies Kali blieb, und lieſs das Cyanogen von dem Eisenoxydule, welches ohne Zweifel noch viel Wasser enthielt, absorbiren. Darauf setzte ich Hydrochlorinsäure hinzu, allein ich erhielt nicht die geringste Spur von Berlinerblau, obgleich das nämliche Oxyd, mit ein wenig Kali vermischt, ehe Säure zugesetzt wurde, dasselbe reichlich erzeugte.

Nach diesen Resultaten bin ich geneigt zu glauben, daſs das Eisenoxyd sich nicht mit dem Cyanogen verbindet, um so mehr, da das mit Gas geschwängerte Wasser niemals ein Blau mit den Eisenauflösungen hervorbringt, wenn man nicht vorher Kali zusetzt. Das Hyperoxyd des Mangans, des Quecksilbers und das Deutoxyd des Bleys verschlucken das Cyanogen, aber sehr langsam. Setzt man Wasser hinzu, so geschieht die Verbindung

weit rascher. Mit dem Hyperoxyde des Quecksilbers erhält man eine graulichweiſse Verbindung, die im Wasser sehr auflöslich ist. Was bey diesen verschiedenen Umständen vorgeht, habe ich nicht genau untersucht *).

Das Cyanogen zersetzt bey einer Dunkelrothglühitze die kohlensauren Salze schnell, und giebt oxydirte Cyanverbindungen. Wenn man es über Schwefelbaryt treibt, so verbindet es sich damit, macht denselben leicht schmelzbar und färbt ihn bräunlich schwarz. Ins Wasser gelegt giebt dieser Körper eine Auflösung, welche farbenlos ist, aber das hydrochlorinsaure Eisen dunkelkastanienbraun färbt. Das Unaufgelöste enthält viel schwefelsauren Baryt, der sich ohne Zweifel während der Bereitung des Schwefelbaryts bildet.

Aufgelöst in hydrothionsaurem Schwefelbaryt fället das Cyanogen den Schwefel, der sich aber wieder auflöst, wenn man die Flüssigkeit mit Cyanogen sättigt, und es entsteht eine sehr dunkelkastanienbraun gefärbte Flüssigkeit. Das Gas zersetzt weder das Schwefelsilber noch das Schwefelkali.

Das Cyanogen verbindet sich mit dem hydrothionsauren Gase, jedoch langsam: man erhält einen

*) Es ist sehr zu bedauern, daſs *Gay-Lussac* nicht untersucht hat, welche Veränderung das Cyanogen erfährt, wenn es mit dem Hyperoxyd des Mangans in Berührung steht. Es ist, da es absorbirt worden, anzunehmen, daſs Cyanoxyd, d. h. eine Verbindung gebildet wurde, welche in Hinsicht ihrer Zusammensetzung dem Chlorinoxyd entspricht. *Döbereiner.*

gelben Körper, in sehr feinen verschlungenen Nadeln, welcher sich im Wasser auflöst, das salpetersaure Bley nicht fället, kein Blau erzeugt und aus 1 Volum Cyanogen und $1\frac{1}{2}$ Vol. Hydrothionsäure zusammengesetzt ist.

Ammoniakgas und Cyanogen wirken in demselben Augenblick auf einander, da man sie vermengt, aber es bedarf mehrerer Stunden, ehe die Wirkung vollendet ist. Man erblickt Anfangs einen weifsen und dichten Dampf, welcher schnell verschwindet; die Verminderung des Gasvolums ist beträchtlich, und die Wände der Glasröhre, worin sich das Gemenge befindet, werden undurchsichtig, indem sie sich mit einer braunen Masse belegen. Wenn 90 Theile Cyanogen in 227 Theile Ammoniakgas gebracht werden, so verbinden sie sich beinahe in dem Verhältnifse von 1 zu $1\frac{1}{2}$.

Diese Verbindung färbt das Wasser dunkelbräunlich pommeranzengelb, aber löst sich darin nur in geringer Menge auf. Mit Eisensalzen bringt die Flüssigkeit kein Blau hervor. Weitere Prüfungen habe ich damit nicht angestellt (was ebenfalls sehr zu bedauern ist. D — r.)

Als ich die Eigenschaften der Hydrocyansäure beschrieb, so gab ich nicht an, wie die Voltaische Säule darauf wirkt, weil damals die Producte, welche dabey entstehen, noch nicht verstanden werden konnten. Ich setzte diese Säure tropfbarflüssig der Einwirkung einer Säule von 20 Paaren aus: es entwickelte sich viel Wasserstoffgas am negativen Platindrathe, am positiven Drathe zeigte sich nichts, und zwar deshalb, weil an diesem Drathe Cyanogen erzeugt wird, welches in der Säure aufgelöst

bleibt. Diefs ist ein Mittel, die Verbindung der Metalle mit dem Cyanogen zu prüfen, indem man sie am positiven Pole anbringt.

Jetzt ist es leicht, das Product zu bestimmen, welches man erhält, wenn man eine thierische Substanz mit ätzendem oder kohlensäuerlichem Kali glühet: es ist ein Cyankali, wie Folgendes beweist.

Ich habe gezeigt, dafs durch Kali der Wasserstoff aus der Hydrocyansäure vermittelst der Hitze ausgeschieden wird; man kann also annehmen, dafs diese Säure sich erzeugt, wenn das Gemenge von Kali mit thierischen Theilen einer hohen Temperatur ausgesetzt wird. Ich sagte ferner, dafs man ein Cyankali und keinesweges ein Cyankalium erhält, denn das letztere giebt bey der Auflösung nur ein hydrocyansaures Kali, welches durch Säuren zersetzt wird, ohne Ammoniak und Kohlensäure zu erzeugen, während das Cyankali sich im Wasser auflöst, ohne eine Zersetzung zu erleiden, und nur dann Ammoniak, Kohlensäure und Hydrocyansäure giebt, wenn man eine Säure zusetzt. Dies ist das wahre Kennzeichen, wodurch eine metallische Cyanverbindung sich von einer oxydirten unterscheidet. Berthollet macht indefs in seiner *Statique chimique* *T.* 2. *p.* 268. die Bemerkung, dafs, wenn man das Product der Calcination einer thierischen Substanz mit Kali ins Wasser wirft, sogleich Ammoniakdämpfe daraus entwickelt werden. Mehrere andere Chemiker theilen diese Meinung, und da sie meinen aufgestellten Resultaten widerspricht, so ist es wichtig, die Ursache dieser Verschiedenheit zu zeigen.

Ich glühete Kali mit einer thierischen Substanz

in einem wohl lutirten Tiegel, und liefs das Product völlig erkalten. Darauf löste ich einen Theil desselben in Wasser auf, aber ich konnte nicht die geringste Spur von Ammoniak erkennen, wenn ich in die Auflösung, welche übrigens viel Berlinerblau gab, Kalk im Uebermaafs schüttete. Den andern Antheil erhitzte ich bis zu einer Temperatur, die lange nicht an das Rothglühen reichte, und als ich diesem ein wenig Wasser hinzugofs, so stiegen augenblicklich weifse Dämpfe von basischem kohlensauren Ammoniak sehr reichlich auf. Es ist also kein Zweifel, dafs die Erzeugung des Ammoniaks bey Berthollets Versuche nur unter Beytritt des Wassers bei einer erhöhten Temperatur Statt findet, und dafs sich bey gewöhnlicher Temperatur nicht die geringste Menge bildet: es ist durchaus die Mitwirkung einer Säure nöthig, wie ich schon gesagt habe, und wovon ich mich jetzt durch das Glühen thierischer Körper mit Kali von neuem überzeugte *).

Also bildet sich wirklich ein Cyankali, wenn man Kali mit thierischen Körpern glühet, wie Berthollet und Cüraudau schon früher gesagt haben, allein ihre Meinung gründet sich auf zwey unrichtige Thatsachen, nämlich auf die angebliche Zerstörung des blausauren Kali bey hoher Temperatur und auf die vermeinte Bildung des Ammoniaks bey der Auflösung des Cyankali im Wasser.

---

*) Sollte es nicht möglich seyn, dafs bey der Zersetzung des Cyankali vermittelst einer Säure, die Hitze, welche durch die Verbindung entwickelt wird, vorzüglich die gegenseitige Zersetzung des Cyanogens und des Wassers verursacht? *GL.*

Dritter Abschnitt.

Von der Substanz, welche bey der Behandlung der Hydrocyansäure mit Chlorin entsteht.

Berthollet hat die Entdeckung gemacht, daſs die Hydrocyansäure andere Eigenschaften erhält, wenn sie mit Chlorin vermischt wird. Ihr Geruch wird sehr erhöht, sie bildet nicht mehr ein Blau mit den Eisenauflösungen, sondern einen grünen Niederschlag, welcher erst durch die Vermischung mit schweflichter Säure blau wird. Diese also veränderte Hydrocyansäure erhielt den Namen oxygenirte Blausäure, weil man voraussetzte, daſs sie Oxygen aufgenommen habe. Durch die vorigen Untersuchungen zur Beschäftigung mit ihren Eigenschaften geleitet, stellte ich einige Versuche an, und gelangte dahin, zu finden, daſs sie eine Zusammensetzung von Chlorin und Cyanogen in gleichem Volum ist.

Um diese Zusammensetzung, wofür ich die Benennung Chlorocyansäure vorschlage, zu bereiten, lasse ich einen Strom von Chlorin in eine Auflösung von Hydrocyansäure treten, bis sie den in Schwefelsäure aufgelösten Indigo entfärbt, und befreye sie von dem Uebermaaſse an Chlorin, welches sie enthält, durch Schütteln mit Quecksilber. Wenn ich sie darauf bey gemäſsigter Hitze destillire, so entwickelt sich ein elastisches Fluidum, welches die Eigenschaften der angeblichen oxygenirten Blausäure besitzt. Es ist jedoch keine reine Chlorocyansäure: denn diese ist kein permanentes Gas,

sie kann allein unter dem Drucke der Atmosphäre und in einer Temperatur von 15 bis 20 Grad nicht bestehen; es ist vielmehr ein Gemisch von Kohlensäure und Chlorocyansäure in veränderlichen Verhältnissen, welche sehr schwer mit Schärfe zu bestimmen sind. Auf folgende Weise überzeugte ich mich davon:

Wenn man die Hydrocyansäure mit Chlorin gesättigt und ihr das Uebermaafs an Chlorin vermittelst Quecksilber entzogen hat, so enthält die Flüssigkeit Chlorocyansäure und Hydrochlorinsäure. Sättigt man sie mit Baryt, so entsteht kein Niederschlag; setzt man ätzenden Kalk im Uebermaafs hinzu, so entwickelt sich kein Ammoniak. Sobald aber die letzte Prüfung nach der Destillation angestellt wird, so giebt sie viel Ammoniak, und das elastische Fluidum, welches man erhält, verursacht in der Barytauflösung einen Niederschlag.

Ueberzeugt durch diese Thatsachen, dafs die Chlorocyansäure durch die Hitze zersetzt wird, versuchte ich es, sie aus der Auflösung durch ein anderes Mittel zu gewinnen. Eine gläserne Flasche füllte ich drey Viertel voll Quecksilber und das übrige Viertel mit einer concentrirten Auflösung von Chlorocyansäure und Hydrochlorinsäure, und tauchte sie umgekehrt in Quecksilber. Als ich nun das Vacuum über dem Quecksilber hervorbrachte, so sank das Quecksilber in der Flasche, wegen des elastischen Fluidums, welches sich entwickelte. Bald wurde selbst die Flüssigkeit gänzlich ausgetrieben, und schwamm aufserhalb über dem Quecksilberspiegel. Nach der Wiederherstellung des atmosphärischen Drucks konnte die Flüssigkeit nicht

wieder in die Flasche zurücktreten, sondern blofs das Quecksilber, und das ganze elastische Fluidum verdichtete sich, bis auf ein kleines Bläschen. Ich bin daher der Meinung, dafs die Chlorocyansäure kein permanent elastisches Fluidum ist, sondern dafs sie mit einer andern gasartigen Substanz gemischt seyn mufs, wenn man sie im gasförmigen Zustande bey gewöhnlichem Drucke und mittlerer Temperatur der Atmosphäre erhalten will. Bey meinen Versuchen war sie mit Kohlensäure vermischt. Ohnstreitig würde es vortheilhafter gewesen seyn, diese durch ein unauflösliches Gas zu ersetzen; nachdem ich aber meine Analyse des Gemisches von Chlorocyansäure und Kohlensäure geendigt hatte, so glaubte ich keine gröfsere Genauigkeit erreichen zu können, wenn ich sie mit einem andern Gemisch wieder anfinge. Die Chlorocyansäure hat folgende Eigenschaften. Sie ist farbenlos; ihr Geruch ist so stark, dafs sie schon bey sehr geringer Menge die Schleimhaut reizt und Thränen erregt. Sie röthet den Lacmus, ist nicht brennbar, und verpufft nicht, wenn man sie mit dem doppelten Antheile Sauerstoffgas oder mit Wasserstoffgas vermischt. Ihre Dichtigkeit, bestimmt durch die Berechnung, ist 2,111. Ihre Auflösung im Wasser trübt weder das salpetersaure Silber noch das Barytwasser. Die Kalien absorbiren sie rasch, allein es ist ein Uebermafs nöthig, wenn ihr Geruch vollständig verschwinden soll. Setzt man alsdann eine Säure hinzu, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen von Kohlensäure und der Geruch nach Chlorocyansäure zeigt sich nicht mehr. Kalk im Uebermafs zu der sauren Auflösung gesetzt, entwickelt daraus

reichlich Ammoniak. Diese Zersetzung der Chlorocyansäure zu Kohlensäure und zu Ammoniak ist von Berthollet beobachtet worden; aber diesem gelehrten Chemiker zu Folge findet sie in dem Augenblicke statt, da man sie mit einem Kali vermischt, während ich die Gegenwart der Kohlensäure und des Ammoniaks nur dann bemerken konnte, wenn ich eine Säure zusetzte. Man kann sich leicht davon überzeugen, daſs die Auflösung der Chlorocyansäure in Wasser nicht vom Baryt gefällt wird, ohne destillirt zu seyn, und daſs der Kalk daraus kein Ammoniak entwickelt. Auch kann man sich leicht versichern, daſs ihre Auflösung in Kali kein Ammoniak entwickelt. Da nun aber die Bildung des Ammoniaks und der Kohlensäure gleichzeitig seyn muſs, so kann sich keine Kohlensäure bilden in dem Augenblicke, da Kali der Chlorocyansäure zugesetzt wird. Indeſs, wenn sich auch die Elemente dieser Säure nicht in dem Augenblicke trennen, wo das Kali zugesetzt wird, so erleiden sie doch schon eine solche Modification, daſs man nicht mehr einen grünen Niederschlag mit den Auflösungen des Eisenoxyduls erhalten kann. Ich habe mich in der That durch wiederholte Versuche überzeugt, daſs man, um ein Grün zu erhalten, zuerst die Chlorocyansäure mit der Eisenauflösung mischen und darauf ein wenig Kali und endlich etwas Säure hinzusetzen muſs. Wenn man aber das Kali vor der Eisenauflösung hinzusetzt, so erhält man keinen grünen Niederschlag.

Ich habe schon gesagt, daſs kein Niederschlag entstehe, wenn man salpetersaures Silber zu der wäſsrigen Auflösung der Chlorocyansäure schüttet. Wenn man denselben Versuch anstellt, nachdem zu der Säure Kali und darauf Salpetersäure zugesetzt

worden, so wird alsbald Chlorinsilber in beträchtlicher Menge niederfallen. Also enthält die Chlorocyansäure offenbar Chlorin, und da sie nach Berthollets Versuchen auch Stickstoff und Kohlenstoff enthält, so muſs man diese drey Substanzen zu ihren Bestandtheilen rechnen. Aber in welchem Verhältniſse sind sie darin verbunden? Und sind auſser ihnen nicht noch andere darin befindlich?

Die Analyse vermittelst Sauerstoffgas hat mir keine so genügenden Resultate gegeben, als ich wünschte. Ihre Verbrennung mit Sauerstoffgas hat nur dann Statt, wenn man ein wenig Wasserstoffgas zusetzt: sie geschieht sehr lebhaft, mit bläulichweiſsem Lichte und begleitet von einem auſserordentlich dichten weiſsen Dunste, dessen Geruch etwas salpetrichtes hat und dessen Geschmack merkurialisch ist. Das Quecksilber hängt an den Wänden des Eudiometers.

Den Resultaten mehrerer Versuche nach, habe ich gefunden:

1. Daſs Ein Volum Chlorocyansäure, gemischt mit einer mehr oder minder groſsen Quantität kohlensauren Gas bey der Verbrennung ein gleiches Volum dieses letzten Gases hervorbringt; folglich muſs man annehmen, daſs ein Volum reiner Chlorocyansäure, von welchem Umfange es seyn mag, ein gleiches Volum Kohlensäure hervorbringt.

2. Daſs das angewandte Sauerstoffgas, bis etwa auf zwey oder drey Hunderttheile in der Kohlensäure und in dem Wasser, welche gebildet werden, sich wiederfindet; welches beweist, daſs die Chlorocyansäure keinen Wasserstoff enthält.

3. Daſs das Volum Stickgas, welches man erhält, beinahe gleich ist dem halben Volum der an-

gewandten Chlorocyansäure, und dafs die Differenz klein genug ist, um schliefsen zu dürfen, dafs in diesem Körper sich befinden:

1 Volum Kohlendunst,

$\frac{1}{2}$ Volum Stickstoff.

Da wir nun wissen, dafs die Chlorocyansäure aufserdem Chlorin enthält, so ist noch zu bestimmen, in welchem Verhältnisse. Es ist nicht leicht, diese Frage auf geradem Wege zu lösen: ich bin durch Schlüfse dazu gelangt.

Wenn man Chlorocyansäure mit Kali und hernach mit Hydrochlorinsäure behandelt, so erhält man eben so viel Kohlensäure, dem Volum nach, als die angewandte Chlorocyansäure beträgt. Dieses Resultat ist offenbar unabhängig von der Menge des kohlensauren Gases, welches Anfangs mit der Chlorocyansäure vermischt gewefen; und da die Analyse in dem Eudiometer uns gezeigt hat, dafs diese bey der Verbrennung nur ein gleiches Volum kohlensaures Gas erzeugt, so kann keine Hydrocyansäure entstehen, wenn die Chlorocyansäure durch die Einwirkung eines Alkali und einer Säure nach und nach zersetzt wird: dies bestätigt auch die Erfahrung, und Berthollet hat es schon seit langer Zeit gefunden. Das Chlorin aber giebt nach seiner Trennung von dem Stickstoffe und von dem Kohlenstoffe und bey seiner Verbindung mit dem Kali entweder ein hydrochlorinsaures Salz oder ein Chlorinmetall; das ist hier durchaus gleichgültig; aber ich will hier annehmen, es sey ein hydrochlorinsaures Salz. Wenn man also nur Kohlensäure, Ammoniak und Hydrochlorinsäure bekommt, so sage ich, dafs die Chlorocyansäure die Hälfte ihres Volums

Chlorin enthält. Denn da bey der Zersetzung des Wassers durch die successive Einwirkung eines Alkali und einer Säure Ein Volum Kohlensäure entsteht, so müssen sich zwey Volume Wasserstoff entwickeln. Wir haben aber gesehen, dass die Säure ½ Volum Stickstoff enthält, welches, um in Ammoniak verwandelt zu werden, 1½ Volum Wasserstoff erfordert; es bleibt daher ½ Volum Wasserstoff übrig, welches, um Hydrochlorinsäure zu bilden, ein gleiches Volum Chlorin bedarf. Die Chlorocyansäure ist also zusammengesetzt aus

1 Volum Kohlendunst,
½ Volum Stickstoff,
½ Volum Chlorin;

und zersetzt durch die succesive Einwirkung eines Alkali und einer Säure bringt sie hervor

1 Volum Hydrochloringas,
1 Volum kohlensaures Gas,
1 Volum Ammoniakgas.

Es bleibt noch übrig zu erfahren, welche Verdichtung diese drey Elemente bey ihrer Verbindung erleiden. Ich werde durch eine andere Art Analyse zeigen, dass sie die Hälfte der Summe ihrer Volume beträgt.

Wenn die Chlorocynsäure mit Antimon in einer kleinen Glasglocke vermittelst einer Weingeistlampe erhitzt wird, so vermindert sich nach und nach das Volum des Gases; es entstehen zu gleicher Zeit Dämpfe von Chlorinantimon, welche bey der Verdichtung crystallisiren. Wenn die Einwirkung beendigt ist, so zeigt sich das zurückbleibende Gas vollkommen so absorptionsfähig für Alkalien, wie es vorher war: der Geruch und die übrigen Eigenschaften sind die des Cyanogens. Das chlorocyan-

saure Gas, welches ich anwandte, wurde um 0,344 durch die Einwirkung des Antimons vermindert; es enthielt Kohlensäure, wie ich schon gesagt habe, so daſs die Verminderung noch beträchtlicher gewesen seyn würde, wenn es rein gewesen wäre: sie würde ohne Zweifel auf die Hälfte des Volums gestiegen seyn. Diese Annahme zugegeben, ist es leicht, die wirkliche Menge Chlorocyansäure, welche mit dem kohlensauren Gase vermischt ist, zu erfahren: sie wird offenbar das Doppelte der beobachteten Verminderung nämlich 0,688, und die des kohlensauren Gas 0,312 betragen. Berechnet man nun nach diesem Resultate die Menge der Chlorocyansäure bey der Analyse vermittelst des Sauerstoffgases, und ebenfalls die Menge des Cyanogens bey der Analyse des Rückstandes, welchen man bey der Behandlung der Chlorocyansäure mit Antimon erhält, so findet man die Menge des Stickstoffs eben so groſs als die Erfahrung angiebt, folglich ist die Annahme, daſs diese Säure sich um die Hälfte vermindert, wenn man ihr das Chlorin entzieht, gegründet. Wir wollen also annehmen, daſs sie zusammengesetzt ist aus

1 Volum Kohlendunst,
$\frac{1}{2}$ Volum Stickstoff,
$\frac{1}{2}$ Volum Chlorin,

und daſs die Verdichtung, welche diese drey Elemente erleiden, die Hälfte ihres Volums beträgt, oder mit andern Worten, daſs 1 Volum Chlorin und 1 Volum Cyanogen bey ihrer Verbindung zwey Volume Chlorocyansäure hervorbringen. Dasselbe Resultat finden wir bey der Hydrocyansäure, welche ebenfalls durch die Verbindung gleicher Volume von

Hydrogen und Cyanogen entsteht, ohne daſs eine Verdichtung Statt findet, so daſs das Chlorin in der Chlorocyansäure die Stelle des Hydrogens in der Hydrocyansäure vertritt. Es ist sehr merkwürdig, daſs zwey Körper, deren Eigenschaften so verschieden sind, dennoch dieselbe Rolle bey der Verbindung mit dem Cyanogen spielen.

Da 1 Volum Chlorin und 1 Volum Cyanogen zwey Volume Chlorocyansäure geben, so muſs die Dichtigkeit des letztern gleich seyn der halben Summe der Dichtigkeit der beiden ersten:

Dichtigkeit des Chlorins	2,412
— — des Cyanogens	1,801

wovon die halbe Summe 2,111 beträgt, wie ich schon angegeben habe.

Die Chlorocyansäure bietet mit dem Kalium beinahe dieselben Erscheinungen dar, wie das Cyanogen. Die Verbrennung ist eben so langsam, und das Gas wird auch an Volum vermindert. Wendet man ein Maaſs Kalium an, welches aus dem Wasser 50 Theile Wasserstoff entwickeln würde, so beträgt die Verminderung des Volumens ohngefähr 50 Theile, und der gasartige Rückstand, gewaschen mit Kali, giebt 10 bis 12 Theile Kohlenoxydgas. Die feste schmuziggelbe Masse, worin das Kalium sich verwandelt, giebt mit Wasser eine alkalisch reagirende Auflösung, welche das salpetersaure Silber fället, wenn sie durch Salpetersäure neutralisirt ist, und welche mit Eisenauflösungen ein Blau giebt. Da die Anwesenheit der Kohlensäure in der Chlorocyansäure Unsicherheit in die Resultate bringt, so habe ich nicht mehr Aufmerksamkeit auf diesen Versuch gewandt.

Ich habe keine grösere Zahl von Versuchen über die Chlorocyansäure angestellt, aufser dafs ich sie auch durch andere Mittel zu gewinnen suchte: indefs ziehe ich noch immer die Methode vor, welche ich angegeben habe.

Wenn man zu dem Chlorin Hydrocyansäure von geringem Wassergehalt treten läfst, so entsteht augenblicklich eine grofse Menge Hydrochlorinsäure, und die Chlorocyansäure setzt sich zum Theil in Gestalt kleiner öliger Tropfen an den Wänden der Flasche ab. Wenn man hydrocyansauren Dunst mit atmosphärischer Luft mischt und darauf Chlorin hinzusetzt, so wird in der Dunkelheit keine Veränderung der Gase entstehen, sobald sie nur keine Feuchtigkeit enthalten; aber wenn man das Gemisch dem Sonnenlichte aussetzt, so entsteht unverzüglich, ohne Detonation, ein dichter Dampf, der sich zum Theil an den Wänden des Gefäfses verdichtet, wie bey dem vorigen Versuche. Schüttelt man das Gasgemenge mit Quecksilber, so verschwinden die öligen Tropfen und der gasförmige Rückstand, welcher offenbar Chlorocynsäure enthält, zeigt noch einen eigenthümlichen Geruch nach Chlorin, ohne jedoch die Farbe des Lacmus zu zerstören.

Auch habe ich Chlorin mit gut getrocknetem Cyanquecksilber im Schatten mehrere Tage aufbewahrt. Es zeigte sich keine Einwirkung dieser Körper aufeinander; im Sonnenlichte hingegen verschwand die Farbe des Chlorins binnen 12 Stunden vollständig und das Cyanquecksilber hing, wie feucht geworden, an den Wänden der Flasche. Unter Quecksilber geöffnet füllte sich die Flasche beynahe zur Hälfte mit diesem Metall an, und das

zurückbleibende Gas, welches ein Gemisch von atmosphärischer Luft und Hydrocyansäure war, behielt seinen ausgezeichneten Geruch nach Chlorin, obgleich es den Laemus nicht entfärbte. Ich liefs das Quecksilber die Flasche ganz anfüllen, und darauf ein bestimmtes Volum atmosphärischer Luft hinzutreten: ich maafs die Luft von neuem, und fand, dafs sie an Volum 9 Hundertel gewonnen hatte. Diese verschiedenen Versuche beweisen zwar, dafs die Chlorocyansäure kein permament elastisches Gas ist, aber sie geben kein bequemes Mittel, sie zu gewinnen, an die Hand. Endlich versuchte ich noch, sie durch ein Gemisch von gleichen Volumen Chlorin und Cyansäure zu gewinnen; nachdem dasselbe, mehrere Tage einem schwachen Lichte ausgesetzt, keine Veränderung zeigte, setzte ich es dem Sonnenlichte aus. Es entstand ebenfalls ein weifser Dampf, und ich bemerkte viele ölige Tröpfchen, allein nach dem Schütteln mit Quecksilber blieb von den Gasen nur Cyanogen übrig. Scheint es nicht, als wenn unter diesen Umständen eine besondere Substanz entstehe, welche bey dem Schütteln mit Quecksilber wieder zerstört wird?

Vierter Abschnitt.

Von den Verbindungen der Hydrocyansäure.

Den Untersuchungen über die Hydrocyansäure mich überlassend, schmeichelte ich mir, einiges Licht über ihre Verbindungen verbreiten zu können,

allein die Pflichten, welche mir obliegen, haben mich genöthigt, sie früher zu unterbrechen, ehe sie den Grad der Vollkommenheit, den ich ihnen geben zu können glaubte, erreicht hatten. Ich lege den Chemikern das Geständniſs ab, daſs ich selbst hier zahlreiche Lücken finde, und rechne auf ihre Nachsicht.

Die Hydrocyansäure bildet, wie gesagt, mit den Basen einfache und dreyfache Verbindungen, deren Eigenschaften noch sehr schwierig zu erklären sind. Ich werde mit den erstern anfangen.

Das Daseyn der hydrocyansauren Salze kann nicht geläugnet werden, denn wir haben vorhin gesehen, daſs der hydrocyansaure Dunst, in der Dunkelrothglühhitze über Baryt oder Kali geleitet, Wasserstoffgas entwickelt; dies beweist unwidersprechlich, daſs eine Reduction des Kali nicht Statt findet. Wenn diese nun aber in erhöhter Temperatur nicht erfolget, so wird sie noch viel weniger in gewöhnlicher Temperatur geschehen, vielmehr wird die Säure mit dem Kali sich verbinden, ohne Entwickelung von Wasserstoffgas. Der Character der hydrocyansauren Salze ist, alkalisch zu seyn, auch wenn man zu ihrer Bildung ein groſses Uebermaaſs von Säure angewandt hat; sie werden durch die schwächsten Säuren zersetzt, und sie zeigen in vieler Hinsicht viel Analogie mit den hydrothionsauren Salzen. Wenn die Feuchtigkeit ihnen entzogen ist, so ertragen sie eine hohe Temperatur, ohne daſs sie die Eigenschaft verlieren, ein Blau mit Eisenauflösungen hervorzubringen, oder um mich besser auszudrücken, sie verwandeln sich in Cyanverbindungen der Oxyde; allein in Berüh-

rung mit der Luft oder mit Wasser zersetzen sie sich am Ende gänzlich, und verwandeln sich in kohlesaure Salze. Um sich die unveränderliche Alkalinität der hydrocyansauren Salze erklären zu können, muſs man sich daran erinnern, daſs das Kalium aus dem hydrocyansauren Dunste ein Volum Gas entwickelt, demjenigen gleich, welches dadurch aus dem Wasser entwickelt werden könnte, und daſs die Cyanverbindung, welche man dabey erhält, mit dem Wasser eine alkalische Auflösung giebt. Es ist einleuchtend, daſs das Kali, welches sich bildet oder vermittelst des Sauerstoffs des Wassers sich bilden könnte, eine sehr starke Verwandtschaft auf die Säure ausüben muſs, da diese hinlänglich Wasserstoff enthält, um den Sauerstoff des Kali zu sättigen, aber daſs auch die Einwirkung des Kali auf den Antheil Säure, deren Hydrogen nicht durch den Sauerstoff desselben gesättigt werden kann, nothwendig weit schwächer seyn muſs. Das Chlorinkalium giebt mit Wasser eine neutrale Auflösung, weil die Menge des darin enthaltenen Chlorins völlig den Wasserstoff, welcher dem von dem Kalium aufgenommenen Sauerstoff entspricht, anziehen kann, während die Menge Sauerstoff, welche das Cyankalium und auch das Schwefelkalium aufnehmen, geringer ist, als die, welche dem Wasserstoffgehalte der Menge Hydrocyansäure und Hydrothionsäure entspricht, wodurch das Oxyd wirklich neutralisirt werden könnte. Ich glaube, daſs diese Bemerkung über Alkalinität und Neutralität für die hieher gehörigen Salze allgemein gültig ist.

Unter den einfachen hydrocyansauren Salzen ist das hydrocyansaure Ammoniak vorzüglich merk-

würdig: es crystallisirt in Würfeln in verschlungenen Prismen und in farnkrautähnlichen Blättchen. Es ist so flüchtig, dafs die Spannung seines Dunstes, bey einer Temperatur von 20°, ohngefähr 45 Centimeter beträgt, und folglich bey 36° dem Drucke der Atmosphäre das Gleichgewicht halten könnte. Leider zersetzt sich dieses Salz sehr leicht und verkohlt sich. Seine grofse Flüchtigkeit hat mich verhindert, das Verhältnifs der Bestandtheile zu bestimmen.

Wenn das Daseyn der hydrocyansauren Salze keinen Zweifel leidet, so nicht minder das der Cyanverbindungen. Ich habe schon gezeigt, dafs das Quecksilberoxyd durch den hydrocyansauren Dunst zersetzt wird, dafs sich Wasser, und folglich eine Cyanverbindung bildet. Das sogenannte blausaure Silber ist auch eine Cyanverbindung. Bey gelinder Hitze entwickelt es Cyanogen und schmilzt zu einer bräunlichrothen Flüssigkeit, welche bey dem Erkalten fest wird und eine graue Farbe annimmt. Diese letztere Verbindung widersteht einer erhöhten Temperatur, allein sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, so bleibt nur Silber zurück; ich halte sie für eine basische Cyanverbindung (*sous-cyanure*). Als Kennzeichen trockner Cyanmetalle, wenigstens solcher, deren Daseyn ausgemacht ist, gebe ich an, dafs sie Cyanogen entwickeln, wenn sie der Einwirkung der Hitze ausgesetzt werden. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dafs der weifse Niederschlag, den man bey der Mischung einer Goldauflösung mit hydrocyansaurem Kali erhält, ein Cyanmetall ist. Hydrocyansaures Kali und Eisen, geschmolzen in einem Pla-

tintiegel, und eine Zeitlang in der Rothglühhitze erhalten, gaben mir eine braune Masse, welche bey der Auflösung im Wasser in Menge ein graues Pulver fallen liefs, das sich blos in Königswasser auflöst und, bey einer Temperatur von zwey bis drey Hundert Grad, an der Luft sich entzündet wie ein Pyrophor. Es enthält viel Platin und scheint eine basische Cyanverbindung dieses Metalls zu seyn.. Die Auflösung, welche über diesem Pulver schwamm, gab mir bey dem Abdampfen Anfangs gewöhnliches hydrocyansaures Kali und hernach eine grofse Menge prismatischer, nadelförmiger und völlig farbenloser Krystalle.

Porrett hat das Cyanquecksilber, welches er, wie alle Chemiker, für eine Verbindung von rothem Quecksilberoxyd mit Blausäure hält, untersucht und darin gefunden

Blausäure	13,2
Rothes Quecksilberoxyd .	86,8
	100,0.

Berichtigt man die Analyse dieser Verbindung nach der Annahme, dafs das Quecksilber sich hier im metallischen Zustande befindet, und dafs 125,5 Theile desselben 10 Theile Sauerstoff erfordern, um rothes Quecksilberoxyd zu bilden *), so findet man

Cyanogen	20,1
Quecksilber	79,9.

*) Die Zahl, welche das Cyanogen ausdrückt ist 24,9 d. h. 24,9 Theile desselben sättigen eine Menge von einem Metalle, welches 7,5 Theile Oxygen aufnehmen kann, um basisch zu seyn, oder eine Menge von einer Base,

Berechnet man dieses Verhältniſs nach der Zahl, welche ich vorhin für das Cyanogen gefunden habe, so erhält man

Cyanogen	20,09
Quecksilber . . .	79,91 *)

ein Resultat, das vollkommen mit Porretts Angaben übereinstimmt. Ich will hier nicht die Verhältnisse der andern Cyanmetalle und hydrocyansauren Salze anführen, weil die Sättigungscapacitäten, welche ich für das Cyanogen und für die Hydrocyansäure angegeben habe, hinreichend sind, um jene alle finden zu können.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, daſs das Cyanogen mit den wenig oxydabeln Metallen Verbindungen eingeht; aber ist dies auch der Fall bey Metallen, welche eine nahe Verwandtschaft für den Sauerstoff haben? Und wie verhält sich insbesondere das Berlinerblau?

Ich bin, mit Proust, der Meinung, daſs es kein Kali enthält, und das es folglich eine einfache Verbindung ist; denn wenn ich es ohne Alaun bereitete und wohl aussüſste, so lieſs es nach dem Ausglühen

---

in welcher 7,5 Oxygen enthalten sind. Nach meinen sehr genauen und oft wiederholten Versuchen oxydiren 7,5 Oxygen 95 Quecksilber, mithin muſs das Cyanquecksilber zusammengesetzt seyn aus:

Cyanogen	24,9,
Quecksilber	95
und die Zahl, welche dasselbe bezeichnet, ist	119,9.

Dbr.

*) Fourcroy's und Thenard's Analyse giebt dies Resultat, allein nach der Analyse des Zinnobers von Proust (85 Quecksilber, 15 Schwefel); welche mit einigen meiner eigenen Versuche übereinstimmt, würde man 10 Oxygen gegen 140 Quecksilber erhalten. *GL.*

nur eine Spur von Kali im Wasser erkennen; es ist also entweder ein Cyaneisen oder ein hydrocyansaures Eisen. Die Frage, hierauf zurückgeführt, ist doch noch nicht leicht zu beantworten, und ich kann nur die Gründe angeben, welche sich für jede dieser beiden Meinungen anführen lassen.

Wenn man das stark ausgetrocknete Berlinerblau destillirt und die entwickelten elastischen Flüssigkeiten zu verschiedenen Zeiten während der Destillation prüft, so bemerkt man darin beständig die Anwesenheit der Kohlensäure und der Hydrociansäure, niemals aber Cyanogen. Erhält man nun aber beständig Kohlensäure, Hydrocyansäure und selbst Ammoniake, so muſs in dem Berlinerblau Sauerstoff und Wasserstoff zugegen seyn, und daher ist es natürlich anzunehmen, daſs es wirklich ein hydrocyansaures Eisen sey. Wenn man sich aber erinnert, daſs das Cyanquecksilber in der Hitze nur alsdann Cyanogen giebt, wenn es trocken ist, daſs es hingegen genau dieselben Producte, wie das Berlinerblau liefert, wenn es feucht ist, so kann man auch annehmen, daſs das Berlinerblau ein Cyaneisen sey, welches Wasser enthält, und daſs man es also, nach Prousts trefflichen Untersuchungen über die Verbindungen des Wassers, für ein Hydrat des Cyaneisens ansehen müſse. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man darauf achtet, daſs das Berlinerblau im Augenblicke seiner Bildung sehr voluminös ist, daſs es sich bey dem Trocknen genau eben so verhält, wie die Alaunerde, und daſs es, wie diese, das Wasser hartnäckig zurückhält. Angenommen ferner, das Berlinerblau sey ein hydrocyansaures Salz, ist es dann

nicht sehr außerordentlich, wenn die Hydrocyansäure den schwächsten Säuren die Alkalien abtritt, welche weit mächtiger als das Eisenoxyd sind, während sie diesem Oxyde durch die mächtigsten Säuren nicht entzogen werden kann? Weit leichter begreift man, warum die Cyanmetalle schwierig durch Säuren zu zersetzen sind. In diesem Falle befindet sich das Cyanquecksilber, welches von den Wasserstoffsäuren zersetzt wird, aber keinesweges von den durch Sauerstoff gebildeten Säuren, wenn sie durch Wasser verdünnt sind, weil das Quecksilber wenig oxydabel ist; eben so werden auch Zinnober und Graphit von einer mit Wasser gemischten Schwefelsäure nicht angegriffen.

Außerdem erklärt diese Theorie auch viel leichter, warum das Berlinerblau von dem rothen Quecksilber zersetzt wird; denn wenn jenes ein Cyaneisen ist, so erscheint die Zersetzung desselben durch das Quecksilberoxyd als die Folge der nahen Verwandtschaft des Eisens für den Sauerstoff; sieht man es aber für ein hydrocyansaures Salz an, so müßte das Quecksilberoxyd dem Eisen eine Säure entziehen, welches gegen alle Analogie ist.

Zugegeben, das Berlinerblau sey ein Cyaneisen, so muß noch erklärt werden, wodurch sich der weiße Niederschlag, welchen die Hydrocyansäure mit den Eisenoxydulsalzen giebt, von dem blauen Niederschlage der Eisenoxydsalze unterscheidet; das heißt nichts weiter, als erklären, wie vermittelst des Sauerstoffs der weiße Niederchlag in einen grünen übergeht. Ich gestehe, daß ich nicht genug Versuche angestellt habe, um darüber eine genügende Erklärung geben zu können, allein die Farben-

veränderung, wovon ich rede, scheint mir nicht unverträglich mit der Annahme, daſs die Eisenniederschläge Cyaneisen sind.

Nach Berthollets Meinung könnten diese Eisenniederschläge sich wohl nur durch das Verhältniſs ihrer Bestandtheile unterscheiden, eben so wie die beiden Grade des Cyanquecksilbers; allein ich halte es für wahrscheinlicher, daſs der weiſse Niederschlag eine Verbindung von Subcyaneisen mit Hydrocyansäure ist, analog der oben erwähnten Zusammensetzung von Schwefelkalium und Hydrothionsäure. Wenn man der Hydrocyansäure den Wasserstoff durch Sauerstoff oder Chlorin entziehen wollte, so würde man ein Cyaneisen erhalten, dessen Cyanogen eben so viel beträgt, als das der Säure und der Cyanverbindung zusammengenommen. In diesem Falle würde der grüne Niederschlag, welcher vermittelst der Hydrocyansäure in den Eisenoxydulauflösungen entsteht, eine Verbindung des basischen Cyaneisens mit Chlorocyansäure seyn.

Der ocherähnliche Rückstand, der sich bey der Digestion des Berlinerblaues mit einer kalischen Auflösung bildet, und von Berthollet für ein basisches blausaures Eisen gehalten wird, möchte wohl eine Verbindung von Eisenoxyd mit Berlinerblau seyn.

Auch ohne Chlorin habe ich einen grünen Niederschlag erhalten, wie mir scheint, durch bloſse Mitwirkung des Sauerstoffs. Ich lieſs nämlich eine Auflösung von Cyanogen im Wasser über Deutoxyd des Bleys und Manganhyperoxyd stehen: das Cyanogen wurde nach und nach gänzlich absorbirt und das Wasser selbst entfärbt. Nach dem Filtriren war die Auflösung citrongelb und schien neutralisirt

zu seyn. Kalk entwickelte daraus viel Ammoniak, aber die Hydrochlorinsäure zeigte darin weder Hydrocyansäure noch Kohlensäure an, und Baryt verursachte keinen Niederschlag. Durch diese beschriebene Flüssigkeit erhielt ich einen grünen Niederschlag mit schwefelsaurem Eisenoxydul. Dies Grün ist ohne Zweifel verschieden von jenem, das durch die Chlorocyansäure gebildet wird, denn es wird nicht blau durch schweflichte Säure. Es ist ohnstreitig dasselbe Grün, worin das Berlinerblau, der Luft lange ausgesetzt, sich verwandelt.

Es bildet sich Ammoniak während der Einwirkung des Cyanogens auf feuchten Mennig: hier ist also Wasser zersetzt worden; aber wo bleibt der Sauerstoff? Welche Säure sättigt hier das Ammoniak? Sollte Cyansäure sich gebildet haben? Dies scheint mir nicht unmöglich, und ich hoffe durch weitere Arbeiten mich davon zu überzeugen *). Durch Abdunsten der erwähnten ammoniakalischen Auflösung erhielt ich einen leicht zerfliefsenden Rückstand, welcher mir bey der Destillation kohlensaures Ammoniak gab.

Nicht weniger schwierig, als diese zweifachen Verbindungen, sind die dreifachen Verbindungen

*) Unter jenen Umständen kann nicht Cyansäure, d. h. eine Verbindung von 1 D. Cyanogen mit 5 D. Oxygen, wohl aber Cyanoxyd hervorgehen und dieses nur dann, wenn 1 D. Cyanogen mit 2 D. Mennige, in welchen 1 D. überschüssigen Oxygens enthalten, in Berührung steht.

Döbereiner.

der Hydrocyansäure mit den Basen für die Untersuchung. Um die Unveränderlichkeit dieser Salze zu erklären, nimmt Porret eine besondere Hydrocyansäure an, welche Eisenoxyd als Bestandtheil enthalten und ausgezeichnete neutralisirende Eigenschaften besitzen soll. Seine Meinung zu unterstüzen führt er einen artigen Versuch an. Er tauchte die beiden Dräthe der voltaischen Säule in die Auflösung des hydrocyansauren Eisenkali, und das Kali allein zeigte sich am negativen Pole, während die Hydrocyansäure mit dem Eisenoxyde am positiven Pole sich absetzte. Das Resultat dieses Versuches, den ich nicht wiederholt habe, will ich nicht bestreiten: aber ist es hinlänglich, Porretts Annahme zu erweisen? ist es nicht möglich, die dauernde Verbindung der hydrocyansauren Trippelsalze auf eine andere und genügende Weise zu erklären? *).

---

*) Da ich mich stets der galvanischen Säule bediene, um die chemische Natur derjenigen Substanzen und Zusammensetzungen, welche nicht entschieden basisch oder sauer reagiren, zu erforschen, so habe ich auch *Porrett's* Versuch wiederholt. Ich erhielt ebenfalls am negativen Pole Kali und am positiven eine hellblaue, sehr stark nach Blausäure riechende Flüssigkeit, welche ich mit Porret für eine eigenthümliche Säure, die ich Ferrocyansäure nennen möchte, betrachte; für eine Säure, in welcher das Eisen die Rolle des Hydrogens in der Hydrocyansäure oder die des Chlorins in der Chlorocyansäure spielt.

Ich kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit nochmals darauf aufmerksam zu machen, daſs die galvanische Electricität das einzige und sicherste Mittel ist, die

Die Hydrocyansäure wird von dem Kali durch Kohlensäure getrennt; wird aber zu dieser Verbindung Eisenoxyd gesetzt, so kann die Trennung nur durch mächtigere Säuren bewirkt werden. Diese Erfahrung ist allgemein bekannt; aber man muſs auch bemerken, daſs die hydrocyansauren Trippelsalze analog sind den gewöhnlichen Trippelsalzen, deren Bildung eine gegenseitige Verwandtschaft der Salze, woraus sie zusammengesetzt sind, voraussetzt. Ein merkwürdiges Beyspiel giebt die Alaunerde, denn ihre Verbindung mit der Schwefelsäure ist weniger neutral und weniger beständig, als die, welche dieselbe Säure mit dem Kali darstellt. Dagegen wird man freylich einwenden, daſs in dem

---

chemische Natur der organischen und unorganischen Substanzen und die Rolle, welche mehrere derselben in Verbindungen spielen, zu offenbaren. Als ich mich vor mehreren Jahren mit der Scheidung verschiedener Pigmente der Pflanzen beschäftigte, so erhielt ich erst durch die galvanische Säulenwirkung die Ueberzeugung, 1) daſs in jeder Farbenpflanze stets 2 verschiedene Pigmente mit einander verbunden vorhanden sind und 2) daſs das eine derselben saurer, das andere basischer Natur ist und daſs man mit Hülfe alkalischer Substanzen die basischen Pigmente von den sauern trennen kann und umgekehrt. Läſst man z. B. auf einen Aufguſs von *Isatis tinctoria* die beiden Pole der elektrischen Säule wirken, so tritt am positiven Pole eine gelbe Flüssigkeit, am negativen Pole aber Indig auf. Da letzter in seinem isolirten Zustande unauflöslich ist, so kann er von dem sauern gelben Pigmente durch Kalkwasser geschieden werden. *Döbereiner.*

hydrocyansauren Trippelsalze das Eisen nicht niedergeschlagen wird weder durch die Kalien, noch durch die hydrothionsauren Salze, welche dasselbe aus allen seinen andern Verbindungen fällen. Aber auch die Talkerde wird gefällt durch Kali oder Ammoniak in den einfachen Verbindungen, und dies geschieht nicht mehr, wenn sie sich in einem Trippelsalze befindet. Eben so auch viele andere Körper. Darf man daraus schliefsen, dafs sie verbunden mit den Säuren deren säurebildende Eigenschaft vermehren, wenn man übrigens weifs, dafs die Neutralität neutraler Salze durch die Verbindung nicht gestört wird?

Wir haben gesehen, dafs das hydrocyansaure Kali kalisch reagirt; den Grund davon haben wir schon aufgesucht. Diese Alkalinität kündigt eine Neigung an, dreyfache Verbindungen einzugehen, sobald dieses Salz mit entgegengesetzten Verbindungen, welche mit ihm schon ein gemeinschaftliches Element enthalten, in Berührung kommt. Eben so lösen auch hydrothionsaure Salze viele Sulfurete auf, und wenn man diese Verbindungen mehr untersuchte, so würde man in ihnen viele Aehnlichkeit mit den dreifachen hydrocyansauren Salzen finden.

Die Beobachtungen, welche der Gegenstand dieser Abhandlung sind, zeigen, dafs die Kenntnifs des Cyanogens ein weit ausgedehntes Feld zu neuen Untersuchungen eröffnet. Dieses Gas giebt uns ein merkwürdiges, bis jetzt einziges Beispiel, wie ein Körper, obgleich zusammengesetzt, in seinen Verbindungen mit dem Wasserstoffe und mit den Metallen die Rolle eines einfachen Stoffes spielt. End-

lich füllt er eine Lücke in der Chemie, indem er uns eine Verbindung aufzeigt, die noch fehlte, nämlich die Verbindung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoffe *). Gern hätte ich mehrere Thatsachen

*) Eine Verbindung des Stickstoffs mit Kohlenstoff war uns schon von dem Beginnen der Chemie an in der thierischen Kohle gegeben. Diese allein ist es ja, welche uns das Cyanogen liefert und die sich von diesem blos dadurch unterscheidet, daſs sie weniger Azot enthält und daher starr erscheint. Wird sie mit Kali geglüht, so zerfällt sie in Kohle, welche keinen Azot enthält und in Cyanogen. Die Stickstoffkohle stellt sich meistens als eine metallisch glänzende und oft mit den schönsten Farben spielende Substanz dar: sie scheint mir die Ursache des verschiedenen farbigen Zustandes der Federn u. s. w. zu seyn. Hr. Bergr. *Voigt* allhier, welcher die Verhältnisse der Farben organischer Körper sehr genau studirt und die Resultate seines Denkens und Forschens in einer so eben erschienenen Schrift: *Die Farben der organischen Körper, wissenschaftlich bearbeitet von F. S. Voigt* u. s. w. Jena in der Crökerschen Buchhandlung 1816, mitgetheilt hat, hält den farbigen Stoff der Federn u. s. w. für einen Kohlenwasserstoff und den der Pflanzen für „einen Kohlensauerstoff" d. h. für ein Kohlenoxyd. Der Chemiker kann hierin mit Hrn. Bergr. *Voigt* nicht gleicher Meinung seyn. Im Pflanzenreiche und im Thierreiche waltet der Kohlenstoff aber neben diesem im ersten das Wasser oder die Elemente desselben und im letzten das Azot. Jeder flüssige und feste Bestandtheil der Thiere enthält Kohlenazot und es findet sich, ausser dem Fette, keiner, welcher blos Kohlenhydrogen zur Grundlage hätte. Darum und weil auch die vollendetsten Pigmente der Pflanzen, z. B. der Indig, das rothe Pigment des

und vorzüglich weniger Hypothesen den Chemikern vorgelegt, allein ich habe schon gesagt, dafs ich genöthigt worden bin, meine Arbeit zu unterbrechen, und dafs ich hier die Unvollkommenheit selbst ganz einsehe.

Während des Abdrucks dieser Abhandlung habe ich einige Versuche über das hydrocyansaure Kali-Silber angestellt; ich theile sie mit, weil ich sie

---

Saflors, welche beide in ihrem dichtesten Zustande metallischglänzend erscheinen, neben Kohlenhydrogen Kohlenazot enthalten, mufs man annehmen, dafs auch die materielle Base der thierischen Farben eine Verbindung von Kohlenstoff mit Azot sey. Das Verhalten derselben gegen Halogen, welches Hr. Bergr. *Voigt* selbst geprüft hat, beweist dieses noch mehr. Die Farben der Federn verschiedener Vögel, auf welche derselbe das Halogen einwirken liefs, wurden nähmlich zerstört und in braunrothe oder gelbe verwandelt. Nun aber lehrt die Erfahrung, dafs diese Erscheinung blos an denjenigen organischen Stoffen hervortritt, welche Azot enthalten, und dafs dagegen alle diejenigen farbigen Substanzen, welche, statt des Azots, Hydrogen zum Bestandtheil haben, von dem Halogen vollkommen *gebleicht* d. h. völlig farbenlos werden. Was die Farben der Pflanzen betrifft, so wissen wir, dafs dieselben nicht ein Kohlenoxyd, sondern vielmehr ein Kohlenhydroid (und, wie schon bemerkt, oft gleichzeitig Kohlenazot) zur Base haben; und dafs alle diejenigen organischen Stoffe, in welchen mehr oder weniger oxydirte Kohle als Hauptbestandtheil enthalten, wie z. B. der Zucker, das Gummi, die verschiedenen Pflanzensäuren u. s. w. farbelos erscheinen.

Döbereiner.

für geeignet halte, einiges Licht über die hydrocyansauren Trippelsalze zu verbreiten.

Ich bereitete hydrocyansaures Kali mit einem Säureüberschufs und dampfte dasselbe beinahe bis zur Trockne ab; darauf brachte ich es wieder bis zu einem bestimmten Sättigungsgrade, der von demjenigen, welchen man durch die Auflösung des Cyankaliums im Wasser erhält, nicht verschieden ist. Nachdem ich das Salz mit Wasser diluirt hatte, theilte ich es in zwey Portionen; zu der einen setzte ich frisch bereitetes und wohl ausgesüfstes Cyansilber: die Auflösung gieng rasch von Statten, aber das Salz reagirte noch eben so merklich alkalisch, als die andere Portion, welche ich zur Vergleichung zurückbehalten hatte. Darauf schüttete ich Hydrocyansäure hinzu; ein neuer Antheil von Cyansilber löste sich auf und die Verbindung wurde vollkommen neutral. Beym Abdampfen erhielt ich sechseckige, unordentlich zusammengehäufte Blättchen, welche im Wasser leicht auflöslich waren; die Auflösung schlägt die Eisen- und Kupfersalze weifs nieder. Durch hydrochlorinsaures Ammoniak wird sie nicht getrübt; Hydrochlorinsäure entwickelt daraus Hydrocyansäure und fället dabey Chlorinsilber. Die Hydrothionsäure bringt darin keine analoge Veränderung hervor.

Diese Verbindung ist offenbar ein hydrocyansaures Kali-Silber, welches andern hydrocyansauren Trippelsalzen analog gebildet seyn mufs.

Nun aber haben wir gesehen, dafs das Cyansilber, mit dem hydrocyansauren Kali sich verbindend, die kalische Reaction nicht vermindert, sondern

dern, daſs sich das Kali, begünstigt durch die entstehende dreyfache Verbindung, vollkommen mit Hydrocyansäure sättigen kann, ganz so wie auch das Ammoniakgas und das kohlensaure Gas vermittelst des Wassers, welches doch keine Sättigungsfähigkeit hat, ein neutrales Salz bilden, während sie, ohne Anwesenheit dieser Flüssigkeit, nur ein basisches Salz darstellen. Eben so bilden auch viele andere Oxyde dreyfache Verbindungen, welche neutraler und beständiger sind, als die binären Salze. Diesemnach scheint mir die Vergleichung, welche ich zwischen den hydrocyansauren und den gewöhnlichen Tripelsalzen anstellte, vollkommen richtig zu seyn.

Da man nicht daran zweifeln kann, daſs das hydrocyansaure Kali-Silber eine Verbindung von Cyansilber mit neutralem hydrocyansauren Kali ist, so glaube ich auch, daſs das hydrocyansaure Kali-Eisen eine Zusammensetzung darstelle von neutralem hydrocyansaurem Kali mit dem Subcyaneisen, das ich in dem weiſsen Präcipitat mit Hydrocyansäure verbunden finde. Man kann es vollkommen neutral erhalten und dann zersetzt es den Alaun nicht mehr; aber das hydrocyansaure Kali, welches beständig alkalisch reagirt, bewirkt darin einen leichten flockigen Niederschlag, der ohne Zweifel Alaunerde ist. Diesem überschüssigen Kali ist auch die ochergelbe Farbe der Niederschläge, welche das hydrocyansaure Kali in den Eisenoxydsalzen bewirkt, zuzuschreiben: diese halte ich für Verbindungen des Cyaneisens, oder um nicht zu weit vorzugreifen, des Berlinerblaues mit dem Eisenoxyde. Wenn man ein vollkommen neutrales hydrocyansaures

Salz anwendet, so erhält man nur weiſse Niederschläge. Indeſs zeigen sie auch dann noch diese Farbe, wenn man ein etwas alkalinisches hydrocyansaures Salz anwendet, weil die Eisenauflösungen immer säuerlich sind und daher das überschüssige Kali sättigen. Eine merkwürdige Thatsache, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker verdient und Porrets und mehrerer anderer Chemiker Theorie, nach meiner Meinung, umstöſst, ist also diese, daſs das hydrocyansaure Kali nur dann Neutralität erlangen kann, wenn es durch seine Verbindung mit Cyanmetallen begünstigt wird.

Das Cyaneisen hat für das hydrocyansaure Kali wenigstens eine eben so groſse Verwandtschaft, als das Cyansilber: denn wenn ich dieses letztere mit einer Auflösung von hydrocyansaurem Kali-Eisen kochte, so schien keine Veränderung zu erfolgen.

Anmerkung von Döbereiner.

Bereits vor acht Jahren hat ein deutscher Chemiker, Herr Dr. von *Ittner* zu Freyburg im Breisgau eine Reihe interessanter Versuche über die Zusammensetzung und Verhältnisse der Blausäure in einer kleinen Schrift: *Beyträge zur Geschichte der Blausäure mit Versuchen über ihre Verbindungen und Wirkungen auf den thierischen Organismus* bekannt gemacht. Dieser Arbeit gedachte aber *Gay-Lussac* in vorstehender Abhandlung mit keinem Worte, obgleich er sie, wie aus mehreren Stellen derselben deutlich zu ersehen, benutzt hat. Darum sehe ich mich veranlaſst, diejenigen Leser dieses Journals auf *Ittner's* Schrift aufmerksam zu machen, denen dieselbe noch nicht bekannt ist. Sie werden darin mehrere interessante Thatsachen aufgezeichnet finden, und die angenehme Ueberzeugung erhalten, daſs die eigentliche Natur der Blausäure und die Zusammensetzung derselben zuerst von einem deutschen Chemiker *gründlich* erforscht worden.

Ich will hier nachträglich bemerken, daſs es möglich seyn muſs, aus kleesaurem Ammoniak, welches zusammengesetzt ist aus 16,5 Ammoniak und 33,9 Kleesäure, Cyanogen zu gewinnen. Die Kleesäure besteht nehmlich, wie ich gelegentlich darthun werde, aus 1 Verhältniſse (20,7) Kohlensäure und 1 Verhältniſse (13,2) Kohlenoxyd: sie enthält also so viel Sauerstoff, als erforderlich ist, den Wasserstoff der genannten Menge Ammoniaks zu sättigen und so viel Kohlenstoff, als der Stickstoff des letztern aufnehmen kann, um Cyanogen zu bilden. Folgendes Schema wird diese Behauptung rechtfertigen:

22,5 a + 3 c = 25,8 Wasser

33,9 Kleesäure { 11,4 Oxygen a | 3 Hydrogen c } 16,5 Ammon.
{ 11,4 Kohlenst. b | 13,5 Azot d }

11,4 b + 13,5 d = 24,9 Cyanogen

Man sieht hieraus, daſs das kleesaure Ammoniak betrachtet werden kann als Cyanogen, welches durch die Elemente des Wassers in Salz verwandelt ist. *Döbereiner.*

Beobachtung über die Harnsäure

von

GAY-LUSSAC

(aus den Annal. de Chimie October 1815 frey übersetzt vom Prof. *Döbereiner*.)

Es sind wenigstens zwey Jahre, dafs ich Hrn. *Chevreul* die Anwendung des Kupferoxyds zur Zerlegung vegetabilischer und animalischer Substanzen angezeigt und zugleich die Vorrichtung angegeben habe, deren ich mich bedient hatte, um einige Substanzen zu zerlegen, wozu der von mir und Thenard in unsern *Recherches physicochimiques* beschriebene Apparat nicht gebraucht werden kann. Ich erinnere mich, dafs ich mich bemüht hatte, mit Hülfe des Kupferoxyds die Harnsäure zu zerlegen, und dafs ich ihre Zusammensetzung, in Rücksicht ihres Gehaltes an Kohlenstoff und Stickstoff, mit der des Cyanogens übereinstimmend gefunden habe; ich glaubte jedoch, das Resultat eines Versuches, den ich nur Ein Mal angestellt habe, vor der Bekanntmachung desselben durch einen neuen Versuch bewahrheiten zu müssen.

Ich vermengte zu dem Ende Harnsäure mit ohngefähr der zwanzigfachen Menge ihres Gewichtes Kupferoxyd, gab das Gemenge in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre und bedeckte es

mit einer hohen Schichte Kupferfeile. Ich erhitzte hierauf zuerst die Kupferfeile und dann nach und nach alle Theile des Gemenges bis zum dunkeln Rothglühen. Die elastische Flüssigkeit, welche sich entwickelte, wurde über Quecksilber aufgesammelt. Dieselbe zeigte kaum einigen Geruch. Durch Waschen mit Barytwasser, welches stark getrübt wurde, erlitt sie eine Verminderung von 0,69, welche der erzeugten Kohlensäure angehört. Der Rest, 0,31 betragend, war Stickgas. Das Verhältniſs dieser zwey Zahlen nähert sich sehr dem von 2 : 1 und die Differenz würde sicher null gewesen seyn, wenn nicht gleichzeitig ein wenig kohlensäuerliches Ammoniak gebildet worden wäre, welches in dem Wasser, so sich in der Destillirröhre verdichtet hatte, aufgelöst war *). Die vollständige Zerlegung der Harnsäure würde mehr Zeit gefordert haben, als ich ihr hätte widmen können, und ich beschränke mich darauf, auszusprechen, daſs in der Harnsäure Kohlenstoff und Azot in dem Volumverhältniſs von 2 : 1 wie, im Cyanogen vorhanden sind.

*) Das kohlensäuerliche Ammoniak ist bekanntlich zusammengesetzt aus 16,5 Ammoniak und 20,7 Kohlensäure, oder aus 13,5 Stickstoff, 3 Wasserstoff, 5,7 Kohlenstoff und 15 Sauerstoff und es sind also in ihm Stickstoff und Kohlenstoff in *gleichen* Volumverhältnissen vorhanden. Eine einfache Zusammensetzung jener beiden Elemente in diesen Verhältnissen, welche die salzbare Grundlage des kohlensäuerlichen Ammoniaks darstellen würde, ist zur Zeit noch unbekannt. *D — r.*

Ueber die thierische Kohle

vom

Prof. DOEBEREINER.

Gay-Lussac hat bei seiner Untersuchung der Blausäure und des Radicals derselben nicht alle Verhältnisse erforscht, in welchen Kohlenstoff und Azot sich mit einander verbinden können. Er hat zwar gesehen, dafs die Blausäure bei ihrer Aufbewahrung von selbst zerfällt in Ammoniak und in eine kohliche Substanz, die er für eine Stickstoffkohle (*Azoture de Carbone*) erkannte, und hat durch Berechnung gezeigt, dafs dieselbe ein Drittel Azot weniger als das Cyanogen enthalten müsse; er hat aber nicht nachgesehen, in welchem Verhältnisse Kohlenstoff und Azot in der thierischen Kohle, welche die Bedingung zur Bildung des Cyanogens und der Hydrocyansäure enthält, vorhanden sind. Längst hatte ich mir aufgegeben, die Zusammensetzung derselben zu erforschen, aber immer wurde ich durch andere Arbeiten gehindert, dieses Vorhaben auszuführen; erst vor wenig Tagen, als ich *Gay-Lussacs* Abhandlung in Druck gegeben hatte, machte ich mir es möglich, jenen Gegenstand in Untersuchung zu nehmen.

Zuvörderst bereitete ich mir die thierische Kohle aus Leim, die ich von phosphorsaurem Kalk u. s. w. reinigte durch wiederholte Behandlung mit erhitz-

ter Salzsäure und kochendem Wasser, und dann trocknete.

5 Gran der gereinigten thierischen Kohle im fein zertheilten Zustande wurden mit 75 Gran Kupferoxyd innigst gemengt und mit diesem in einer mit dem kleinen hydrargyro-pneumatischen Apparat in Verbindung gesetzten Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen war, durch Weingeistfeuer bis zum Glühen erhitzt. Es erfolgte sehr bald eine geruch- und farbenlose elastische Flüssigkeit, welche in 3 graduirten Glasröhren, wovon jede zwey Kubikzolle faſste, aufgesammelt und dann 6 Stunden lang mit einer schwachen Auflösung von Ammoniak im Wasser in Berührung gesetzt wurde. Es fand sehr schnell Volumverminderung des Gases statt, welche aber schon nach 2 Stunden nicht mehr weiter rückte und nach der genannten Zeit in der einen Röhre, die das zuerst übergegangene Gas enthielt, 0,82, in jeder der zwey andern Röhren aber 0,87, im Mittel also $(0{,}82 + 2 \times 0{,}87 : 3 =) \, 0{,}85$ betrug. Das rückständige Gas, 0,15 im Mittel betragend, wurde getheilt mit Salpetergas und in der voltaischen Verpuffungsröhre*) mit Oxygen geprüft:

*) Die Verpuffungsröhren, welche ganz unentbehrliche Werkzeuge für den experimentirenden Chemiker geworden sind, lassen sich sehr leicht und wohlfeil auf folgende Art construiren. Man durchbohrt einen dichten, nicht porösen Korkpfropf der Länge nach 2 mal und schiebt durch denselben 2 Glasröhren, in welche 2 messingene, silberne oder platinene Dräthe vermittelst Siegellackes luftdicht eingeschmolzen sind, fest ein. Wenn dieſs geschehen, krümmt man die untern Spitzen der

es verhielt sich gegen beide ganz indifferent und war folglich Stickgas. Die amoniakalische Flüssig-

---

Dräthe so weit gegen einander, daſs der elektrische Funken leicht überschlagen kann. Den so zugerichteten Kork kittet man hierauf mit Siegellack in das eine Ende einer 8 bis 12 Zoll langen und ½ bis ¾ Zoll weiten Glasröhre, deren Wände 2 bis 3 Linien dick sind, luftdicht ein und überzieht zuletzt den innern und äuſsern Theil des eingekitteten Korks so mit Siegellak, daſs die innern und äussern Enden der beiden Glasröhren 1 bis 2 Linien lang unbedeckt bleiben. Jeder Hals von einer Phiole kann, wenn er auch nicht von gleicher Weite ist, aber nur recht dicke Wände hat, auf diese Art zugerichtet, als Verpuffungsröhre gebraucht werden. Ich habe mir solche Verpuffungsröhren von verschiedener Gröſse und Stärke zugerichtet und sie leisten mir so gute Dienste, daſs ich das schöne Voltaische Eudiometer, welches der geschickte Hofmechanikus *Otteny* allhier für das Groſsherzogl. chemische Laboratorium verfertigt hat, ganz entbehren kann. Ich gebe ihnen noch eine gewisse Eleganz und Dauer dadurch, daſs ich auf den obern Theil der Röhre, wo der Kork eingepaſst ist, eine Hülse von Messing kitte etc. Was bey dem Gebrauch dieser Art Eudiometer zu beobachten, hat mein verewigter Freund Vogel in einer besondern Abhandlung in diesem Journale Bd. 5. S. 26 ff. umständlich angegeben.

Ein unentbehrlicher Hülfsapparat beym Gebrauche der Verpuffungsröhren ist eine kleine Elektrisirmaschine oder ein gutes Elektrophor. Beide lassen sich aber nicht bequem transportiren und eignen sich daher nicht wohl für ein tragbares chemisches Laboratorium. Ich dachte lange auf eine bequemere Vorrichtung und fand sie endlich: Eine ohngefähr ½ Zoll weite und 18 bis 24 Zoll

keit, welche 0,85 Gas aufgenommen hatte, trübte sehr stark das Barytwasser und fällte aus salzsaurer Barytauflösung kohlensauren Baryt, mithin war das absorbirte Gas Kohlensäure. Da nun die Menge desselben 85 und die des Stickgas 15 Maafse betrug und diese beiden Zahlen sich zu einander verhalten nahe wie 6 : 1 (denn 85 : 15 = 5,85), so sieht man, dafs die thierische Kohle zusammengesetzt ist dem Volum nach aus

6 Volum Kohlendunst
1 Volum Stickgas

oder dem Gewichte nach, wenn wir die Gewichts-Verhältnifszahl von 1 Volum Kohlendunst durch 5,7 und die von 1 Volum Stickgas durch 13,5 ausdrücken, aus

Kohlenstoff (6 X 5,7 =) 34,2
Stickstoff 13,5

und die Zahl, welche die thierische Kohle be-

---

lange, an beiden Enden zugeschmolzene Glasröhre zwischen einem zusammengelegten schwarzseidenen Tuch gerieben, giebt, so wie sie warm wird, zu jeder Jahreszeit so viel Elektricität, dafs eine kleine Leidner Flasche von 5 bis 6 Zoll Länge und ½ bis ¾ Zoll Weite, welche mit Kupferfeile angefüllt ist, in wenig Sekunden überaus stark geladen wird, wenn man sie zwischen den Fingern der linken Hand, in welcher die Röhre mit dem Tuche gerieben wird, hält und ihren Knopf mit der Röhre in Berührung setzt oder dieser nähert. Auf diese Art erwecke ich seit langer Zeit das elektrische Feuer zu chemischen Entzündungen in den Verpuffungsröhren. Dieselbe ist so einfach und sicher und fordert so wenig Vorrichtung, dafs ich sie jedem Chemiker empfehlen darf. *Döbereiner.*

zeichnet, wäre hiernach ($34,2 + 13,5 =$) 47,7, wenn nehmlich Hydrogen durch 1 und Oxygen durch die Zahl 7,5, als Aequivalente für 47,7 thierische Kohle, ausgedrückt werden. Man sieht hieraus

1) dafs Kohlenstoff und Azot sich in drey Verhältnissen mit einander verbinden und drey verschiedene Zusammensetzungen bilden können, nehmlich

a) thierische Kohle	=	6 Vol. Kohlenstoff 1 Vol. Stickstoff
b) Kohlenazot	=	6 Vol. Kohlenstoff 2 Vol. Stickstoff
c) Cyanogen	=	6 Vol. Kohlenstoff 3 Vol. Stickstoff

2) dafs in 1 Differentiale (47,7) thierischer Kohle so viel Azot enthalten, als erforderlich ist, unter gegebenen Bedingungen (durch Glühen mit Kali), 1 Differentiale (24,9) Cyanogen oder 1 D. (25,9) Hydrocyansäure zu bilden.

Ich habe die Zerlegung der thierischen Kohle zweymal auf die angezeigte Art wiederholt und immer fast gleiche Resultate erhalten, wobey mir die Ueberzeugung geworden ist, dafs das Kupferoxyd sich zur Darlegung der Bestandtheile jenes Körpers vortrefflich eignet, denn 1) enthält es mit einer geringen Menge (60 Gew. Th.) Kupfers eine verhältnifsmäfsige grofse Menge (15 Gew. Th.) Oxygen verbunden; 2) läfst es in der stärksten Hitze keinen Sauerstoff fahren; 3) fordert es nur eine schwache Rothglühhitze, um seinen Sauerstoff an den Kohlenstoff der mit ihm in Berührung gesetzten

Kohlenstoffhaltigen Substanzen abzutreten und wegen dieser Eigenschaft giebt es 4) keinen Anlafs zur Bildung von Kohlenoxyd, also auch nicht zu zweifelhaften oder unsichern Resultaten. Das Manganhyperoxyd und das rothe Quecksilberoxyd können zwar ebenfalls als zerlegende Potenzen gebraucht werden, aber nicht mit solcher Sicherheit, wie das Kupferoxyd. Beyde geben durch bloſse Erhitzung Sauerstoffgas aus und veranlassen, wenn sie mit *geringer* Menge thierischer Kohle geglüht werden und nur ein wenig Wasser vorhanden ist, die Entstehung von Salpetersäure. Das Manganhyperoxyd, welches zusammengesetzt ist aus 34,5 basischen Manganoxyd und 7,5 Oxygen, (welches hier die Stelle einer Säure vertritt) gab mir bey seiner Einwirkung auf thierische Kohle nur dann das Kohlensäuregas und das Stickgas in dem oben angegebenen Verhältniſs, wenn ich es mit einer gröſsern Menge thierischer Kohle vermengt hatte, als von jener Menge Oxygens aufgelöst oder zerstört werden kann. Uebrigens forderte es, um auf letzte zu wirken, keine höhere Temperatur als das Kupferoxyd, vielmehr glaube ich das Gegentheil und überhaupt eine raschere Wirkung bemerkt zu haben.

Ueber die Pflanzenkohle und die metallische Grundlage derselben.

vom

Prof. DOEBEREINER.

Die Pflanzenkohle unterscheidet sich in Hinsicht ihrer physischen Eigenschaften und ihrer chemischen Verhältnisse von der thierischen Kohle. Sie hat eine vollkommen schwarze Farbe, ist nicht so metallisch glänzend wie letztere, ist höchst brennbar und bildet beym Verbrennen im Oxygen Kohlensäure und Wasser, diese dagegen, welche nur schwer verbrennlich ist, Kohlensäure und Stickgas.

Die Entstehung des Wassers beim Verbrennen der Pflanzenkohle wollten mehrere Chemiker bezweifeln, wahrscheinlich weil sie um einer Theorie willen, die sie lieb gewonnen oder sich selbst gemacht hatten, wünschten, daſs die Kohle eine einfache Substanz seyn und bleiben möge.

Sehr genaue Versuche anderer Chemiker, welche nur die reine Wahrheit suchten, haben indessen dargethan, daſs bei der Auflösung der selbst sehr stark geglühten und all ihres Wassers beraubten Pflanzen-

kohle in Oxygen allezeit, neben Kohlensäure, auch etwas Wasser gebildet werde, ein Umstand, welcher beweiset, daſs dieselbe chemisch gebundenes Hydrogen enthält. So fand *Cruikshank*, wenn er ein Metalloxyd mit stark geglühter Kohle dem Feuer aussetzte, daſs stets etwas Wasser erhalten wurde, und *Hassenfratz*, welcher trocknes Oxygengas über vorher ausgeglühte Kohle, die sich in einer glühenden Röhre befand, streichen lieſs, sah deutlich, daſs am Anfange des Processes sich eine beträchtliche Menge Wassers an dem Ende der Röhre verdichtete und daſs auch das Gas, welches sich entwickelte, in dem Gefäſse, worin es aufgesammelt wurde, einen Nebel bildete und nach dem Erkalten Wasser absetzte. Ferner wird jeder experimentirende Chemiker, welcher nur ein Mal das Verhalten der geglühten Pflanzenkohle gegen Schwefel in hoher Temperatur untersucht hat, beobachtet haben, daſs bei der wechselseitigen Ineinanderwirkung dieser beiden Substanzen eine Menge Hydrothionsäure gebildet wird, welche bei weitem gröſser ist, als diejenige, so bei Verbindung eines Metalles mit derselben Quantität Schwefels aus letzterm frey wird, und daſs die Kohle, welche von der Behandlung derselben mit Schwefel zurückbleibt, kaum mehr, oder vielmehr nur in hoher Temperatur verbrennlich ist, weil sie durch den Schwefel dehydrogenirt worden.

Ich habe, um beym Dociren die Zusammensetzung der Kohlensäure auf synthetischem Wege darzuthun, sehr oft ausgeglühte Kohle mit wasserfreyen, leicht desoxydirbaren Metalloxyden in hoher Temperatur behandelt, und allezeit neben der Kohlensäure etwas Wasser entstehen gesehen und so mich von der

Wahrheit der Angaben *Cruikshank's* und *Hassenfratz's* vollkommen überzeugt.

Der Erfolg von der Zerlegung der thierischen Kohle forderte mich auf, nachzusehen, ob in der Pflanzenkohle das Hydrogen vielleicht in eben solch einem Verhältnisse, wie in der thierischen Kohle das Azot vorhanden sey, und veranlaſste nachstehendes Experiment:

Reine Kupferfeile wurde in offenem Tiegel so lange geglüht, bis sie sich total oxydirt oder in eine schwarze blaugraue pulverige Substanz verwandelt hatte. Von diesem auf pyrochemischem Wege dargestellten und folglich ganz wasserfreyen Kupferoxyd wurden 450 Gran, welche $6 \times 15 = 90$ Gran oder eine Menge Oxygen enthalten, welche hinreicht, $6 \times 5{,}7 = 34{,}2$ Gran reine Kohlensubstanz zu sättigen, mit 36 Gran stark geglühter, in einer erhitzten Reibschale gepülverter Kohle von Fichtenholz innigst gemengt und nach dem Mengen auf einer Waage, welche 00,1 Gran noch genau anzeigt, wieder gewogen. Das Gemenge wog genau noch 486 Gran, hatte also während der Bereitung kein Wasser aus der Luft angezogen. Dasselbe wurde hierauf schnell in eine Glasröhre, welche ½ Zoll weit und 27 Zoll lang und an einem Ende zugeschmolzen, am andern aber mit einer genau abgewogenen tubulirten Glaskugel verbunden war, gegeben und nach und nach durch schwaches Kohlenfeuer bis zum Glühen erhitzt und in dieser Temperatur so lange erhalten, bis sich kein Kohlensäuregas mehr entwickelte. Es wurde, wie in jedem meiner früheren Versuche, Wasser erzeugt, welches sich aber schon in demjenigen Theil der Röhre,

welcher nicht der Wirkung des Feuers ausgesetzt war, verdichtete und zu Tropfen zusammenflofs: in der vorgelegten Glaskugel und auch in der mit dieser verbunden gewesenen Gasleitungsröhre war kein Hauch von niedergeschlagenem Wasser wahrzunehmen. Um die Menge desselben zu bestimmen, wurde der Theil der Röhre, welcher das niedergeschlagene Wasser enthielt, von dem Theile derselben, welcher der Wirkung des Feuers ausgesetzt war und das reducirte Kupfer enthielt, abgeschnitten, von der angepafsten Glaskugel getrennt, genau abgewogen und hierauf über Kohlenfeuer vollständig ausgetrocknet. Die abgeschnittene Röhre erlitte durch das Austrocknen einen Gewichtsverlust von 4,1 Gran und dies war also die Menge des erzeugten Wassers. Ich hatte ein anderes Resultat d. h. eine gröfsere Menge Wassers erwartet, und wiederholte daher den Versuch mit der Abänderung, dafs ich die gebildete Kohlensäure über Chlorincalcium, welches in einer andern Röhre enthalten war, streichen liefs und in diese alles Wasser, welches sich in der Destillirröhre abermals condensirt hatte, durch Einwirkung der Wärme, überführte. Als der Prozefs beendigt war, wurde die Röhre mit dem salzsauren Kalk gewogen — sie hatte eine Gewichtsvermehrung von 4,5 Gran erhalten, ein Resultat, welches von dem ersten wenig abweicht, und welches darthut

1) dafs die gasförmige Kohlensäure fast gar keine Anziehung zum Wasser besitzt und

2) dafs die stark ausgeglühte Pflanzenkohle zusammengesetzt ist aus:

	dem Gewicht nach.	Dem Volum nach
Kohlenstoff	34,2 oder 68,4	12
Wasserstoff	0,5 — 1,0	1

denn 4,2 Gran Wasser enthalten (nahe) ½ Gran Hydrogen. Dieses Verhältnifs der Pflanzenkohle entspricht aber nicht dem der Elemente der thierischen Kohle, denn diese ist, wie wir oben (S. 89.) gesehen haben, aus 6 Volumverhältnissen Kohlendunst und 1 Volumverhältnifs Azot zusammengesetzt; und es ist wahrscheinlich, dafs die *unausgeglühte* Pflanzenkohle, welche sich von der ausgeglühten durch gröfsere Brennbarkeit oder vielmehr dadurch unterscheidet, dafs sie beym Verbrennen in gleicher Menge eine gröfsere Summe von Wärme erzeugt als diese, eine gröfsere, wahrscheinlich die doppelte Menge Hydrogen enthält. Um diese Vermuthung zu prüfen, setzte ich ungeglühte Holzkohle, in ausgetrockneten Sand gehüllt, 3 Stunden lang einer Temperatur von 100 bis 120° R. aus, um alles Wasser, so sie aus der Luft angesogen hatte, zu entfernen, und behandelte hierauf 36 Gran derselben auf die oben angezeigte Art mit 525 Gran Kupferoxyd. Es wurden 6,5 Gran Wasser gebildet, also nur eine Menge desselben, in welcher ohngefähr 0,75 Gran Wasserstoff enthalten ist.

Es geht hieraus hervor, dafs die ungeglühte Holzkohle zusammengesetzt ist aus:

	dem Gewichte nach.	Dem Volum nach
Kohlenstoff	34,2 oder 68,4	9
Wasserstoff	0,75 — 1,5	1

und dafs sie folglich um die Hälfte mehr Hydrogen enthält als die ausgeglühte Kohle. Dieser gröfsere

Hydrogengehalt ist wahrscheinlich die Ursache ihrer gröſsern Hitzkraft und ihres indifferenten Verhaltens gegen riechende und gefärbte Flüssigkeiten.

Geglühter Graphit, welchen ich mit Kupferoxyd heftig glühte, gab keine Spur von Wasser, enthält mithin kein Hydrogen, sondern statt dessen Eisen. Zwar wollen *Thenard* und *Gay-Lussac* beobachtet haben, daſs ein Theil Halogengas, welches sie über rothglühenden Graphit streichen lieſsen, in Salzsäure verwandelt wurde, aber gewiſs liegt dieser Erscheinung ein Umstand zum Grunde, welchen diese Chemiker übersehen haben. Entweder enthielt das Halogengas, so sie gebrauchten, etwas Wasser, welches durch den Graphit zerlegt würde und den Wasserstoff zur Bildung der Salzsäure hergab, oder es wurde von dem Halogen aus dem Graphit Eisen aufgenommeu und Eisendeuterohaloid gebildet, welches, da es flüchtig ist, in die Vorlage übergeführt und hier durch das Wasser in salzsaures Eisenoxyd verwandelt werden müſste.

Die eigentliche Grundlage der Kohle, welche man Kohlenstoff nennt, habe ich von jeher, da sie sich mit Eisen und mehreren andern Metallen verbindet und mit jenem eine Verbindung bildet, welche gewissermaſsen edler und metallischer als reines Eisen ist, als eine Substanz von metallischer Natur betrachtet. Es fehlte mir aber an der Kenntniſs eines Verfahrens, den Kohlenstoff rein darzustellen und meine Ansicht zu bestätigen. Der Zufall hat mir endlich die Bedingungen angezeigt, unter welchen jene Substanz von rein metallischer

Beschaffenheit auftritt und ich bin nachher so glücklich gewesen, dieselbe nicht nur isolirt darzustellen, sondern auch anderweit als Nebenerzeugniſs aufzufinden.

Der erste Versuch, welcher die metallische Kohlensubstanz gab, hatte eine technische Beziehung, und war folgender: Ein Gemeng von 2 Theilen höchst fein zertheilten metallischen Eisens, 1 Theil Manganoxyds und 1 Theil gelöschten Kienrusses wurde in einem bedeckten Doppeltiegel der Wirkung des heftigsten Feuers eines Töpferofens ausgesetzt. Es erfolgte Manganeisen und eine schwarzgraue, stark metallisch glänzende, aus zarten zusammenhängenden Blättchen bestehende Substanz, welche mit der graphitartigen Materie der Eisengiessereien die gröſste Aehnlichkeit hatte; sie wurde vom Magnete gezogen und kündigte sich dadurch als eisenhaltig an.

Um die Zusammensetzung dieser neuen Substanz kennen zu lernen, wurde dieselbe in hoher Temperatur mit Kali, mit Salpeter und mit Salzsäure behandelt. Keines dieser Agenzien wirkte auf sie: da jedoch der Magnet die Gegenwart des Eisens angekündigt hatte, so brachte mich das negative Verhalten der Salzsäure auf die Vermuthung, daſs vielleicht letztes mit einer Materie verbunden seyn möchte, welche dieses vor der Einwirkung der Salzsäure schützte. Ich glühte daher die Substanz mit Schwefel, um das Eisen zu schwefeln und es so in Salzsäure auflöslich zu machen; sie wurde aber weder vom Schwefel in ihren physischen Eigenschaften verändert, noch nachher von der Salzsäure angegriffen. Nach diesen und mehreren andern

ohne Erfolg gebliebenen Versuchen prüfte ich das Verhalten des Königswasser. Diese Flüssigkeit zeigte sich wirksam: sie verlor nehmlich sehr bald ihre Farbe, wurde nach und nach grünlich und zuletzt, nach 14 Tagen, ganz dunkelgrün, fast undurchsichtig, wobey sie jedoch immer noch Halogen ausdünstete. Die eisenhaltige Substanz, welche sich in ihren physischen Eigenschaften unverändert erhalten hatte, wurde von der überstehenden dunkelfarbigen Flüssigkeit getrennt, mit einer neuen Portion Königswasser übergossen und damit 4 Wochen lang in Berührung erhalten. Nach dieser Zeit erschien sie immer noch unverändert, obgleich das Königswasser wieder, wiewohl nur schwach, grünlich gefärbt erschien. Ich wiederholte diese Behandlung unserer Substanz mit Königswasser zum dritten male, und unterstützte die Wirkung desselben durch gelinde Wärme. Es erfolgte jetzt keine weitere Veränderung der sich berührenden Materien, und der oft genannte metallische Körper war also von aller in Königswasser auflöslichen Materie befreyt. Derselbe wurde jetzt mit kochender Salzsäure und zuletzt mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Er zeigte einen Gewichtsverlust von 0,27; erschien jetzt immer noch von schwarz-grauer, metallisch glänzender Farbe und in Gestalt zarter schuppenartiger Blätter; wurde nicht mehr vom Magnet gezogen, leitete aber die Elektricität und verflüchtigte sich, ohne jedoch zu brennen, als er in einem offenen Tiegel anderthalb Stunden lang der Einwirkung der Weissglühhitze ausgesetzt wurde.

Diese letzte Erscheinung war meiner Vermuthung, daſs ich mit reinem metallischen Kohlenstoff experimentirte, äuſserst günstig und ich eilte letzte näher zu prüfen. Ich mengte 12 Gran der beschriebenen, mit Königswasser behandelten Substanz innigst mit 36 Gran rothen Eisenoxyds, gab das Gemenge in eine an einem Ende verschlossene irdene Röhre, welche mit einem feuerfesten Beschlag umgeben war, und erhitzte dasselbe hierin, nachdem die Röhre mit einem Gasleitungsrohre versehen ward, vor dem Gebläse bis zum Weiſsglühen. Es entwickelte sich anfangs atmosphärische Luft und dann ein Gas, welches an atmosphärischer Luft mit der Flamme eines brenneden Holzspahns berührt, sich entzündete und mit schwach bläulicher Flamme brannte, und mit Sauerstoffgas durch den elektrischen Funken verpufft Kohlensäure gab. Das Glühen wurde so lange fortgesetzt, bis aus dem Gasleitungsrohre kein Gas mehr hervortrat, was nach 2 Stunden der Fall war. In der Schmelzröhre fand sich, nach beendigtem Prozeſs ein schwarzgraues schwach metallisch glänzendes, mit kleinen metallischen Körnern vermengtes Pulver, welches vom Magnete gezogen wurde und sich in Salzsäure unter Entwickelung von sehr übelriechendem Wasserstoffgas und mit Hinterlassung einer grauschwarzen Materie, die bey näherer Untersuchung sich als Graphit zu erkennen gab, auflöste, mithin reducirtes Eisen war.

Aus dem Erfolg dieses Versuchs geht hervor, daſs jene Substanz metallischer Kohlenstoff ist, den man *Kohlenmetall* oder *Carbonium* nennen kann, wenn man anders zugiebt, daſs „ein hoher Grad von Glanz, Undurchsichtigkeit, Brenn- oder Oxydir-

barkeit und das Vermögen, die Elektricität zu leiten" die charakteristischen Eigenschaften der Metalle sind und erlaubt, eine Materie, welche mit diesen Eigenschaften begabt ist, an die Metalle zu reihen. Schon die Beobachtung, daſs Kohle mit metallischem Eisen und andern Metallen sich verbindet und damit rein metallische Zusammensetzungen bildet, ja dem Eisen fast noch mehr Metallität verleiht, als dasselbe im reinen Zustande besitzt, hätte uns längst bestimmen sollen, den Kohlenstoff als ein Metall anzusehen und in chemischen Schriften aufzuführen, als ein Metall, welches sich in Hinsicht einiger seiner physischen Eigenschaften und seines Verhaltens gegen Eisen und Oxygen u. s. w. an das Sicilium anschlieſst und den Anfang der isolirt darstellbaren Metalle macht.

Die Materie, welche das Königswasser aufgenommen hatte, erwies sich bey näherer Untersuchung als ein Gemisch von Eisen mit Mangan. Ich habe die Menge desselben nicht erforscht darum, weil mir zufällig davon etwas verloren gsgangen und weil ich glaubte, daſs diese dem Gewichtsverluste des Kohlenmetalls, welcher durch Behandlung desselben mit Königswasser veranlaſst wurde, entsprechen müſste. In diesem Falle würde das Gemisch zu betrachten seyn als eine Verbindung, in welcher 1 Verh. Manganeisen = 26 (denn 27 + 25 : 2 = 26) und 12 Verh. Carbonium = (12 X 5,7 = 68,4) vorhanden sind, ganz entsprechend dem obenangegebenen Verhältniſse der Elemente der ausgeglühten Holzkohle, da 25 Eisen oder 27 Mangan ein Aequivalent sind für 1 Hydrogen.

Vor einiger Zeit hatte ich Gelegenheit, etwas von der metallisch glänzenden, schuppigen, den Platten des polirten Stahls ähnlichen Materie, welche in Eisengiefsereien vorkommt, zu erhalten und zu untersuchen. Dieselbe verhielt sich ganz so wie die obenbeschriebene durch Glühen des Eisens und Manganoxyds mit einer grofsen Menge Kienrufs erhaltene Substanz, und lieferte nach wiederholter Behandlung mit Königswasser ebenfalls Carbonium. Da jene Materie in genannten Anstalten häufig vorkommt, so kann man sich ihrer bedienen, um das Carbonium auf die wohlfeilste Art zu gewinnen.

Spätere Versuche, welche ich über die Darstellung des Carboniums angestellt habe, lehrten, dafs dieselbe nur dann statt findet, wenn die Kohle mit einem Oxyd, welches seinen Sauerstoff so fest gebunden enthält, dafs dieser erst bei Weifsglühhitze von der Kohle angezogen wird, in möglichst hoher Temperatur behandelt und gleichzeitig mit einem Metalle in Berührung gesetzt wird, welches die Eigenschaft hat, sich mit der durch das Oxyd dehydrogenirten Kohle zu verbinden und diese möglichst zu verdichten. Diese Bedingungen waren in meinem ersten Versuche gegeben. Sie sind es auch, unter welchen die Bildung des Stahls statt findet, denn bekanntlich eignen sich manganhaltige Eisenerze zur Stahlbereitung besser als manganfreye. Die Ursache davon, welche bis jetzt unbekannt war, ist durch meine Erfahrungen aufgedeckt worden. Ich habe meine diesen Gegenstand betreffende Beobachtungen bereits vor anderthalb Jahren Herrn Staats-Minister von *Goethe* mitgetheilt. Dieser allverehrte grofse Mann theilte mir hierauf in folgendem Schrei-

ben nachstehende interessante Bemerkung *Chardin's* über die indische Stahlbereitung mit.

Weimar d. 29. April 1815.

„Als ich die Stelle las, welche auf dem folgenden Blatte ausgeschrieben ist, mufste ich mich der interessanten Bemerkung erinnern, welche mir Ew. Wohlgeboren vor einiger Zeit mittheilten, dafs es eigentlich die Beymischung des Braunsteins sey, welche dem Eisen die Eigenschaft verleihe Stahl zu werden. Daher also mag es kommen, dafs die Siegenischen und Dillenburgischen Eisensteine bequem vortrefflichen Stahl liefern, weil sie innig mit Braunstein gemischt sind, der sich also schon beym Ausschmelzen mit dem Eisen verbindet. Dieselbe Bewandnifs mag es mit dem Indischen haben, wahrscheinlich in einem höhern Grade.“

Goethe.

Voyage du Chev. Chardin en Perse
Tome IIIe pag. 29.

— Les Mines *d'Acier* se trouvent dans les mêmes Païs, et y produisent beaucoup; car l'Acier n'y vaut que sept sols la livre. Cet Acier — là est si plein de Soufre, qu'en jettant la limaille sur le feu, elle petille comme de la poudre à canon. Il est fin, ayant le grain fort menu et délié; qualité, qui naturellement et sans artifice, le rend dur comme le Diamant. Mais d'autre côté, il est cassant comme le verre; et comme les artisans Persans ne lui savent pas bien donner la trempe, il n'y a pas moyen d'en faire des ressorts ni des ouvrages déliés et déli-

cats. Il prend pourtant une fort bonne trempe dans l'eau froide, ce qu'on fait en l'enveloppant d'un linge mouillé, au lieu de le jetter dans une auge d'eau après qu'on l'a fait chauffer, sans le rougir tout à fait. Cet Acier ne se peut point non plus allier avec le Fer; et si l'on lui donne le feu trop chaud, il se brûle. et devient comme de l'écume de charbon. On le mêle avec l'Acier des Indes, qui est plus doux, quoiqu'il soit aussi fort plein de Soufre, et qui est beaucoup plus estimé. Les Persans appellent l'une et l'autre sorte d'Acier, *Poulad jauherder*, *Acier ondé*, qui est ce que nous disons *Acier de Damas*, pour le distinguer de l'acier d'Europe. C'est de cet Acier—là, qu'ils font leurs belles lames damasquinées. Ils le fondent en pain rond, comme les creux de la main, et en petits bâtons quarrés.

Was Chardin hier Schwefel (Soufre) nennt, muſs Carbonium heiſsen, denn kein Stahl enthält Schwefel. Wenn übrigens der Stahl, von dem Chardin redet, in hoher Temperatur ganz verbrennt und wie Kohlenschaum wird; so enthält derselbe wahrscheinlich von Eisen und Carbonium gleiche Verhältnisse d. h. 25 vom ersten und 5,7 vom letzten und er würde in diesem Falle die brennbare Grundlage des kohlensauren Eisenoxyds darstellen. Wäre es möglich, diese letzte Zusammensetzung total zu desoxydiren, ohne daſs etwas Kohlensäure unzersetzt sich trennte, so müſste jene Verbindung in dem angegebenen Verhältnisse hervorgehen.

Das Daseyn einer Zusammensetzung aus Kohlensäure und Kohlenoxyd bewiesen,

vom

Prof. DOEBEREINER.

Die Chemiker, welche die Zerlegung der Bestandtheile der organischen Körper zum Gegenstande ihres Forschens gemacht, haben sich bis jetzt begnügt, die Elemente derselben dem Gewichte oder dem Volum nach zu bestimmen, ohne nachzusehen oder anzuzeigen, wie diese unter einander verbunden sind. So hat man z. B. gefunden, daſs die wasserfreye Sauerkleesäure zusammengesetzt ist aus

Sauerstoff	66 , 534
Kohlenstoff	33 , 222
Wasserstoff	0 , 244
	100 , 000.

Fängt man nun an, die Verhältniſse zu berechnen, in welchen Kohlenstoff und Sauerstoff sich mit einander verbinden, so findet man, daſs in der Sauerkleesäure diese beiden Elemente in solcher Menge vorhanden sind, daſs sie mit einander verbunden

und in den Gaszustand übergeführt, genau 1 Verhältniſs Kohlensäuregas und 1 Verhältniſs Kohlenoxydgas geben, denn

17,1 Kohlenstoff	+ 45	Sauerstoff	=	Kohlensäure und
17,1 —	+ 22,5	—	=	Kohlenoxyd
34,2 —	67,5	—		(= 33,222 : 66,534)

und daſs mithin die Sauerkleesäure nichts anders als kohlensaures Kohlenoxyd seyn kann. Die angegebene höchst kleine Menge Wasserstoffs ist in derselben entweder gar nicht vorhanden, oder er ist mit Sauerstoff verbunden und bedingt als Wasser das Bestehen dieser Zusammensetzung.

Untersucht man ferner die Sättigungs-Capacität dieser Säure, so findet man, daſs 33,5 Theile derselben im wasserfreyen Zustande eine Menge von einer Base sättigen, in welcher 7,5 Theile Oxygen enthalten sind und daſs sie mithin, wenn für letztes die Zahl 7,5 gesetzt wird, mit der Zahl 33,5 zu bezeichnen ist. Nun bilden aber 1 Verhältniſs = 20,7 Kohlensäure und 1 Verhältniſs = 13,2 Kohlenoxyd mit einander ein Produkt, welches durch die Zahl (20,7 + 13,2 =) 33,9 ausgedrückt werden muſs. Da diese Zahl mit jener, welche die Sättigungs-Capacität der Sauerkleesäure ausdrückt, fast ganz genau übereinstimmt, so hat man noch mehr Ursache, diese Säure als eine Zusammensetzung aus gleichen Verhältnissen Kohlensäure und Kohlenoxyd zu betrachten. Die nachstehenden Versuche, welche zum Theil überraschende Erscheinungen geben, bestätigen diese Ansicht noch mehr.

Zuvörderst zerlegte ich durch Wärme mehrere kleesaure Metalloxyde, welche in einer hohen Tem-

peratur total entwässert waren. Einige derselben, wie das kleesaure Bley- und Eisenoxyd, gaben nichts anders als Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas, aber in so verschiedenen Verhältnissen, daſs ich nicht wagen konnte, nach diesen die Zusammensetzung der Sauerkleesäure zu berechnen. Das kleesaure Kupferoxyd gab mir ein reines Resultat. Als dieses in seinem möglichst ausgetrockneten Zustande in einer Glasröhre erhitzt wurde, so erfolgte lauter Kohlensäure und metallisches Kupfer von prächtig dunkel fast blaurother Farbe, aber keine Spur von Wasser. Da dieses Salz zusammengesetzt ist aus

Kupferoxyd 75 (= 60 Kupfer + 15 Sauerstoff)
Sauerkleesäure 2 × 33,5 = 67(,8)

und bey Einwirkung von Wärme in Kohlensäure und metallisches Kupfer zerfällt, so müssen die 15 Sauerstoff, welche mit diesem verbunden waren, an die Sauerkleesäure getreten seyn und diese in Kohlensäure umgewandelt haben. Nun haben wir aber noch obiger Angabe im 67(,8) Sauerklesäure

Kohlenstoff	22,8
Sauerstoff	45
	67,8

oder

Kohlensäure	2 × 21,7 = 41,4
Kohlenoxyd	2 × 13,2 = 26,4
	67,8

und mithin im Kupferoxyd genau so viel Sauerstoff als erforderlich, den ungesättigten Kohlenstoff der Säure zu sättigen und in Kohlensäure zu verwandeln (denn 45 Sauerstoff in der Säure + 15 Sauerstoff im Oxyd = 60 und 60 Sauerstoff + 22,8 Kohlenstoff = 82,8 Kohlensäure). Da nun auch kein Wasser

gebildet worden ist, so ist unsere obige Berechnung, nach welcher die Sauerkleesäure aus 1 Verhältnisse Kohlensäure und 1 Verhältnisse Kohlenoxyd zusammengesetzt ist, richtig. Mit Recht können wir also auch diese Säure kohlige Säure (*Acidum carbonosum*, *Acide carboneux*) nennen. Diese Benennung bezeichnet nicht blos die Zusammensetzung derselben, sondern ist auch passender als die alte: denn die Sauerkleesäure kommt nicht allein im Sauerklee, sondern auch in vielen andern Pflanzen vor, und kann fast aus allen organischen Stoffen durch Behandlung derselben mit Salpetersäure gebildet werden.

Ich will noch einen andern interessanten Versuch erzählen, welcher über die Natur der Kleesäure Licht zu verbreiten und all das Gesagte noch mehr zu bestätigen fähig ist.

Bergmann sagt in seinen *Opusc.* V. I. p. 272: „*Magnesia nigra cum acido sacchari effervescit, etiam sine calore, solutio autem saturata pulverem deponit albidum, aqua vix solubilem, nisi abundante acido etc.*" Um diese Angabe zu prüfen, löste ich 9,75 Gran krystallisirte Kleesäure, in welchen 5,25 Gran wasserfreye Säure und 4,5 Gran Wasser enthalten sind, in 60 Gran Wassers auf und setzte die Auflösung in einer kleinen Gasentbindungsflasche mit 20 Gran Manganhyperoxyd in Berührung. Es erfolgte in der That sehr bald und schon bey einer Temperatur von 17° R. ein Aufbrausen, welches immer lebhafter und tumultuarisch wurde, wie ich das Ganze erwärmte. Es entwickelte sich Gas, dessen Menge am Ende des Pro-

cesses 5,75 Kubikzolle betrug und welches sich bey näherer Untersuchung wie Kohlensäuregas verhielt. Im Entbindungsgefäfse fand sich eine klare, geschmacklose Flüssigkeit und noch viel unzersetztes Manganhyperoxyd. Um zu erfahren, ob kleesaures Manganoxyd vorhanden sey, setzte ich der Mischung 9 Gran Vitriolöl zu. Sehr schnell begann wieder ein Aufbrausen und es entwickelten sich aufs neue 6 Kubikzolle Kohlensäuregas. Der Rückstand enthielt noch unzersetztes hyperoxydirtes Mangan und eine Auflösung von saurem schwefelsauren Manganoxyd, welche, nachdem sie neutralisirt worden, mit einer Auflösung von Gyps auf vorhandene Kleesäure geprüft wurde. Es erfolgte aber keine Trübung und alle Kleesäure hatte sich also in Kohlensäure aufgelöst. Diese Erscheinung war mir so überraschend, dafs ich den erzählten Versuch sogleich und auf verschiedene Art wiederholte. Ich liefs nehmlich 9,75 Gran krystallisirter Kleesäure in Wasser aufgelöst allein, und dann eine eben so grofse Menge derselben, ebenfalls in 100 Gran Wassers aufgelöst, aber mit 10 Gran concentrirter Schwefelsäure vermischt, auf 15 Gran Manganhyperoxyd einwirken. Das erste Gemisch gab 5,85, das zweyte 11,90 Kubikzoll, also nahe die doppelte Menge Kohlensäuregas. Aus diesem Erfolg geht unzweydeutig hervor, dafs die Kleesäure, wenn sie allein auf das Manganhyperoxyd einwirkt, zur Hälfte und, wenn Schwefelsäure mitwirkt, welche die andere Hälfte in Freyheit und so in Wechselwirkung mit dem genannten Hyperoxyd erhält, ganz in Kohlensäure verwandelt wird. Da nun 5,25

Gran wasserfreye Kleesäure ohngefähr 1,25 Gran Sauerstoff fordern, um total gesäuert oder in 6,5 Gran Kohlensäure verwandelt zu werden und 12 Kubikzoll Kohlensäuregas ohngefähr 6,25 Gran wiegen; so sieht man, daſs das Resultat dieser Versuche sehr nahe mit dem der obigen Berechnung über die Zusammensetzung der Kleesäure und der Zersetzung des kleesauren Kupfers übereinstimmt.

Die Kleesäure zeigt sich also in ihrem Verhalten gegen Manganhyperoxyd ähnlich den Wasserstoffsäuren, was gewiſs merkwürdig ist.

Ueber
Zamboni's elektrische Säule
vom
Dr. SCHÜBLER

(aus einem Schreiben desselben vom 20 März 1816 an den Prof. *Schweigger*.)

Ich erwähnte Ihnen in meinen letzten Bemerkungen über die *Zambonische* Säule, von einer grössern aus 10000 Blättchen Gold- und Silberpapier bestehenden Säule, welche seit einiger Zeit in ihrer Thätigkeit abgenommen hatte; was ich damals vermuthete trat einige Monate später wirklich ein, sie steht nun ebenfalls still; anfangs fing sie zuweilen wieder an zu gehen, oder konnte durch eine leichte Erschütterung wieder zum Gehen gebracht werden, welches jedoch nach und nach immer schwächer wurde; beide Pole laden sich übrigens auch noch gegenwärtig mit Elektricität jedoch bedeutend schwächer als am Anfang, wie mir dieses die Versuche durch das Elektrometer näher zeigen, Seit 6 Wochen nahm ich den Pendel ganz weg und verschloſs sie nur leicht unter Glas. Sie zeigte mir aufs Neue eine schöne Erscheinung; zuvöllig hatte sich durch die Seiten des Glases etwas Staub auf die Pole der Säule gelegt, dieser ordnet sich um die runden knopfförmigen Pole der Säule strahlenförmig,

wie sich feine Eisenfeile um die Pole eines Magnets zu ordnen pflegen; noch sehe ich täglich diese Strahlen durch den langsam sich absetzenden Staub zunehmen. — Bey meiner zweyten kleinern Zambonischen Säule, deren ich mich auf meiner Reise bediente, konnte ich bis jetzt zwar einige, jedoch weit geringere Abnahme in ihrer Thätigkeit bemerken. Diese auffallende Verschiedenheit in der Dauer der Thätigkeit veranlaſste mich diesen Winter zu weitern vergleichenden Versuchen, aus denen es mir höchst wahrscheinlich wird, daſs auch bey diesen scheinbar so trockenen Säulen der verschiedene Grad der Feuchtigkeit es ist, welcher diesen verschiedenen Erfolg hervorbringt. Werden diese Säulen bey feuchter Witterung errichtet, welche in Vergleichung mit andern in feuchten Umgebungen einige Zeit gelegen hatten, so entwickeln sie anfangs stärkere Elektricität als andere auf dieselbe Art errichtete Säulen, deren Scheiben zuvor stärker ausgetrocknet worden waren; die gröſsere Thätigkeit der erstern bleibt aber nicht lange gleichförmig stark, sie wird nach und nach schwächer, welches bey den trockener errichteten weniger der Fall ist. — Um näher den Einfluſs der Feuchtigkeit auf diese Säulen zu verfolgen, eröffnete ich eine meiner kleinern Säulen von 1200 Scheiben, welche ich bey trockener Sommerwitterung errichtet hatte, und deren Thätigkeit seit 6 Monaten nur wenig schwächer war, und reihte sie an einen trocknen Seidenfaden: ich erhielt in einem trockenen Zimmer am positiven Ende 10 Grade Elektricität. Ich legte nun diese Säule in demselben Zimmer auf einen geheitzten Porzellanofen und lieſs sie so 6 Stunden lang

locker aneinander gereiht völlig austrocknen. Noch in der Wärme schichtete ich sie wiederum dicht aufeinander und nun konnte ich nichts mehr von Elektricitätsentwicklung an ihr bemerken; ich mochte sie in der Wärme oder nachdem sie die Temperatur des Zimmers von 14° R. angenommen hatte untersuchen. Erst nachdem ich sie mehrere Stunden in einem schwach geheizten etwas feuchten Zimmer hatte hängen lassen, erhielt ich wiederum einige Zeichen von Elektricität. Ich brachte nun diese Säule in unser ungeheitztes Laboratorium, wo ich sie 24 Stunden lang locker aufgereiht in einer Feuchtigkeit von 78° Saussure und + 3° R. liegen liefs. Schon in wenigen Stunden nahm ihre Elektricität deutlich zu, ich erhielt nach Verlauf

von	2	Stunden	4°	El. am positiven Pol
—	4	—	9°	—
—	7	—	12°	—
—	12	—	14°	—
—	24	—	16°.	—

Höher stieg die Elektricität nicht. Ich brachte nun diese Säule wiederum in mein Wohnzimmer in eine Temperatur von 10° R. bey einem Hygrometerstand von 60 Saussure: ihre Elektricität verminderte sich dadurch wieder in 24 Stunden bis auf 9 Grade; 2 Stunden lang einwirkende Ofenwärme war hinreichend, auch diese Elektricität wieder zu zerstören. Durch neues Aussetzen in feuchte Luft wurde die Elektricität aufs Neue wieder rege. — Ich wiederholte diese Abwechslungen auf verschiedene Art, immer mit demselben Erfolg. — Zwey dieser Säulen, wovon ich die eine oft diesen Abwechslungen aussetzte, während die andere ruhig in meinem Zimmer

blieb, zeigten mir die ähnliche obenbemerkte Verschiedenheit: die häufiger der Feuchtigkeit ausgesetzte, zeigt zwar öfters stärkere Elektricitätsgrade, vorzüglich anfangs, diese wurden aber immer schwächer und erreichten nie mehr die erstere Stärke, während die im trockenen Zimmer hängende zwar vom Anfang an weit schwächer aber gleichförmiger in ihrer Wirkung blieb; bey der erstern verlohr das Metall nach und nach von seinem Glanze. Diese Versuche machen es mir höchst wahrscheinlich, dafs auch auf die Thätigkeit dieser Zambonischen Säulen die Feuchtigkeit bedeutend einfliefse und zwar auf eine doppelt verschiedene Art: Ihre Thätigkeit wird bis auf einen gewissen Grad gröfser, wenn die Feuchtigkeit zwischen den einzelnen Blättchen vermehrt wird, und umgekehrt; sie wird hingegen ebenfalls stärker, wenn bey dieser in Glasröhren eingeschlossenen Säule die umgebende Luft trockner wird, wodurch sich an jedem Pol die Elektricität leichter ansammeln kann, und weniger schnell in die umgebende Luft abgeleitet wird. — Ich glaubte Ihnen diese Versuche in Beziehung auf einige meiner frühern Aeusserungen über die *Deluc'sche* Säule mittheilen zu müssen, deren Veränderungen ich eher denen eines Hygrometers als atmosphärischen Elektrometers verglichen habe.

Ich gab mir viele Mühe eine Säule aus vollkommen blanken Metallen mit reinem Harz zu errichten, ohne allen Firnis. Es gelang mir endlich aus 40 Plattenpaaren Kupfer und Zinks mit geschmolzenem reinen Colophonium in der Hitze selbst, auf heifsem Eisenblech, zu errichten; jedes Platten-

paar war von dem andern durch eine dünne Schichte Colophonium vollkommen isolirt, so dafs sich beide Platten entgegengesetzt laden liefsen und sich wie Condensatoren zu einander verhielten, auch die Ränder waren mit Harz überzogen. Ich konnte nun nichts mehr von Elektricitätsentwicklung bemerken; schon eine leichte Befeuchtung der Ränder nach Wegnahme des Harzes, war aber hinreichend diese wieder hervorzurufen. — Dafs in dieser trockenen Harzsäule demohngeachtet eine Elektricitätsentwichlung statt finden könne, welche aber durch jede entgegengesetzt geladene Platte, wie durch einen Condensator gebunden, zurückgehalten wird und sie dadurch für andere äussere Elektrometer und Condensatoren unwirksam bleibt, kann nach den merkwürdigen Versuchen von Hn. Leibmedicus *Jäger* in Stuttgard immerhin der Fall seyn.

Vermischte Bemerkungen

vom

Prof. DOEBEREINER.

I. *Ueber Darstellung des Borons aus Borax.*

Die Grundlage der Boraxsäure, welche den Namen *Boron* erhalten hat, kann bekanntlich nicht blos durch die galvanische Elektricität, sondern auch, und in gröfserer Menge auf pyrochemischem Wege durch Behandlung der Boraxsäure mit Kalium (Kalimetall) gewonnen werden. *Davy* giebt hiezu folgendes Verfahren an:

Boraxsäure, welche längere Zeit der Glühhitze ausgesetzt worden, wird gepülvert und mit einem gleichen Gewichte Potossium (Kalimetall) in einer eisernen oder kupfernen Röhre stark geglüht. Das Resultat wird mit verdünnter Salzsäure behandelt und so lange damit gewaschen, bis nichts als ein dunkelgefärbtes Pulver übrig bleibt, welches in der Rothglühhitze getrocknet, die Substanz darstellt, von welcher hier die Rede ist.

Dieses Verfahren der Boronscheidung ist ohnstreitig das einfachste und ergiebigste; aber wegen des hohen Preises des dazu anzuwendenden Kalimetalls, auch zugleich das kostspieligste. Ich habe versucht diese Substanz auf eine wohlfeilere Art

und unmittelbar aus Borax zu gewinnen: und da der Versuch gelungen, so theile ich das befolgte Verfahren mit:

Gebrannter feingepülverter Borax, welcher nach stächiometrischen Versuchen von *Davy* zusammengesetzt ist aus 80 Boraxsäure (= 35 Boron + 45 Sauerstoff) und 29,5 Natron (= 22 Natronium + 7,5 Sauerstoff) wurde mit so viel ausgeglühtem Kienrufs gemengt, als die Berechnung forderte, um die doppelte Menge des im Natron enthaltenen Sauerstoffs zu scheiden und den Kohlenstoff des letzten in Kohlenoxydgas zu verwandeln, also

Borax (80 + 29,5 =) 109,5 Theile
Kienrufs (2 X 5,7 =) 11,4 —

Das Gemeng wurde in einem abgeschnittenen Flintenlauf, welcher an seinem offenen Ende mit einem Gasleitungsrohr versehen war, 2 Stunden lang der Weifsglühhitze ausgesetzt. Es wurde viel Kohlenoxydgas gebildet, welches mir anzeigte, dafs eine Desoxydation des Boraxes statt finde. Nach beendigtem Processe fand sich im Flintenlaufe eine schwarzgraue, geschmolzene feste Masse, welche, nachdem sie gepulvert und sehr oft mit kochendem Wasser und dann mit Salzsäure behandelt ward, eine schwarzgrüne pulverige Substanz lieferte, die sich ganz wie Boron verhielt, übrigens noch mit etwas unzerstörter Kohle vermischt war.

Ob in diesem Processe zuerst das Natron oder gleich die Boraxsäure unmittelbar durch die Kohle reducirt worden, läfst sich nicht bestimmt angeben. Ich bin geneigt, das erste anzunehmen und glaube, dafs die Ausbeute an Boron noch gröfser gewesen seyn würde, wenn ich den Borax noch mit der

Hälfte seines Gewichtes Kalihydrat und den doppelten Menge Kienrufses vermischt hätte, weil dann eine gröfsere Menge Alkalimetall (Sodium und Potassium) hätte gebildet und durch dieses eine gröfsere Quantität Boraxsäure desoxydirt werden müssen.

Ich begreife nicht, warum die Chemiker nicht schon lange auf dieses Verfahren der Borongewinnung gekommen sind, da doch bekannt ist, dafs eine Verbindung von 2 oxydirten Substanzen leichter desoxydirt werden kann, als die eine oder die andere der letzten für sich allein, besonders wenn sie, wie der Borax, die Eigenschaft hat, in hoher Temperatur flüssig zu werden, welche das Bestreben des Sauerstoffes und der Kohle (oder eines andern Desoxydationsmittels), sich mit einander zu verbinden, in hohem Grade begünstigt. Kiesel z. B. welcher an sich unschmelzbar ist, wird durch Behandlung mit Kohle in der höchsten Temperatur nicht desoxydirt: ist er aber mit Kali oder einer andern Substanz verbunden und dadurch mit der Eigenschaft begabt worden, in hoher Temperatur flüssig zu werden, dann ist er der desoxydirenden Wirkung der Kohle unterworfen.

II. *Ueber die Natur des Hombergischen Pyrophors*

Dr. *Coxe* in Philadelphia hat vor mehreren Jahren in einem Briefe an *Thomson*, wovon ein Auszug in *Gilbert's* Annalen der Physik. Jahrg. 1814.

St. 7. S. 234 — 236 enthalten, auf Versuche sich stützend darthun wollen, daſs die Entzündung des hombergischen Pyrophors von Kaliumwasserstoffgas, welches beym Anhange dieses Präparats entstehe, herrühre. Ich will einen oft und abgeändert wiederholten Versuch erzählen, aus welchem hervorzugehen scheint, daſs vielmehr eine chemische Verbindung von Kohle, Schwefel und Kalium es ist, welche die selbst entzündliche Substanz des genannten Pyrophors bildet. Wenn man 1 Theil gebrannten Alaun mit 1 oder besser 2 Theilen kohlensäuerlichen Kalis und $\frac{1}{2}$, 1 oder $1\frac{1}{2}$ Theilen Kienruſs innigst vermengt, und das Gemenge in einem Flintenlaufe bis zum Weiſsglühen erhitzt und dasselbe in dieser Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhält, so erfolgt kein Schwefeldunst, wie bey dem gewöhnlichen Verfahren der Pyrophorbereitung, sondern aller aus dem Alaun aufsteigende Schwefel wird von den übrigen Substanzen aufgenommen und es entsteht ein Pyrophor, welcher so leicht entzündlich ist, daſs er selbst in der trocknen Luft Feuer fängt und aus dem Flintenlauf nicht ohne erfolgende Entzündung in ein anderes Gefäſs gebracht werden kann. Dabey hat er das Vorzügliche, daſs er seine Selbstentzündbarkeit fast gar nicht verliert und bequem als tragbares Feuerzeug gebraucht werden kann. Da nun dieser Pyropher kein Wasser fordert, um in Brand zu gerathen, so kann auch nicht Kaliumwasserstoffgas die zündende Substanz desselben seyn. Es ist vielmehr anzunehmen, daſs während des Glühens des (Pyrophor liefernden) Gemenges Schwefelcarbonium und Kalium gebildet werden, welche sich mit einander verbinden und

eine im hohen Grade leicht entzündliche Zusammensetzung bilden, welche die übrige Kohle durchdringt und diese dann bey erfolgender Entzündung mit im Brand steckt.

Wenn man blos kohlensäuerliches Kali mit Kohle stark glühet, so ensteht auch eine pyrophorische Masse, in welcher eine Verbindung von Kalimetall mit Carbonium die selbstzündende Ursache zu seyn scheint. Läſst man aber durch dieselbe, während sie in einem Flintenlauf glühet, Hydrothionsäuregas streichen, so wird sie viel entzündlicher und ganz dem nach der angegebenen Vorschrift bereiteten Pyrophor ähnlich. Dieser Erfolg ist meiner Ansicht von der Natur der Pyrophors günstig.

Ueber

physiologe Gesichts- und Farben-Erscheinungen.

§. 1.

Alles Seyn zerfällt wissenschaftlich vor uns in das psychologe, physiologe und physicale.

Von dem ersteren sehen wir hier ab; das zweyte lassen wir in das animale und vitale, das dritte in das chemische und mechanische zerfallen.

§. 2.

Wir bemerken, dafs gleichsam im Uebergange von dem physicalen zum physiologen Seyn die electrischen, galvanischen, magnetischen Wirkungen liegen, indem solche objectiv den chemischen anzugehören, subjectiv aber sich so nahe an die vitalen Erscheinungen anzuschliefsen scheinen, dafs sie bisjetzt ohne Verletzung weder der einen noch der anderen Classe zugezählt werden können.

§. 3.

Bey Erforschung des Sitzes oder Bandes natürlicher Erscheinungen und Zustände können wir

nicht anders als von den beiden Extremen, zwischen denen sie sich verhalten, ausgehen, um schrittweise beobachtend zur verknüpfenden Mitte zu gelangen.

§. 4.

In dem Gegenstande unseres Vorhabens treten, wie wir erkennen, das mechanische sowohl als das animale Seyn deutlich hervor. Beide lassen sich in weit geschiedenen Grenzen nachweisen, zwischen denen von unten her das chemische, von oben her das vitale Seyn nachzuweisen schrittweise schwieriger wird.

§. 5.

Indem wir also, unserer Absicht zu Liebe, über die Kluft hinwegsehen, welche zwischen dem mechanischen und animalen Seyn des Organs liegt, und beides in seiner Geschiedenheit doch unmittelbar auf einander beziehen, werden wir inne, daſs die Wirkung

a) des animalen Seyns vom Subject zum Object, von Innen nach Auſsen,

b) des mechanischen Seyns vom Object zum Subject, von Auſsen nach Innen strebt.

§. 6.

Wir werden ferner inne, daſs

a) in dem animalen Seyn, ein thätiger Wille und ein Bewuſstseyn,

b) in dem mechanischen Seyn, ein Gegensatz der Dinge in uns, auſser uns, unter sich und zu uns erkannt werden muſs.

§. 7.

Wir werden ferner die mannigfaltesten und freyesten Verknüpfungen jener geschiedenen Glieder des animalen und mechanischen Seyns gewahr, und es wird uns durch dieselben deutlich, dafs eine causale Unterordnung statt findet, die vielleicht durch alle Mittelglieder in stetiger Reihe nachzuweisen wäre, und in welcher *der Wille*, als Herrscher, die oberste Stelle einnimmt.

§. 8.

In dieser Reihe erkennen wir noch insbesondere, wie das Bewufstseyn in seiner Trennung vom Willen, sich dem vitalen Seyn anschliefst, wenigstens in einer unmittelbaren, vielleicht nothwendigen, Wechselwirkung mit diesem stehet.

§. 9.

Um der Beobachtung aller einzelnen Verknüpfungen und der daraus erfolgenden Erscheinungen sicher zu werden, müfste eine vollständige Beschreibung des animalen, vitalen und mechanischen Verhaltens des Organs beygebracht werden. Da aber das animale Seyn mit dem Subjecte fast identisch ist, so ist dasselbe einer Beschreibung am wenigsten fähig, das objective mechanische Seyn aber um so mehr. Diese letztere würde daher zuvörderst so zu leisten seyn, dafs der Mechanismus aufser dem Organe, von dem im Organe deutlich geschieden sey, dafs alles Einzelne in Bezug auf das Ganze, die peripherischen Theile in Bezug auf das Centrum, dieses aber in Bezug auf seine vom animalen Seyn vermittelte organische Wirkung dar-

gestellt, und durch das vielfältig mangelhafte Historische nicht beschränkt oder ausgeschlossen, sondern vielmehr herbeigezogen werde, was für die höhere Construction zu ergänzen ist.

§. 10.

Das vitale Seyn des Organs läfst sich wie das animale, nur durch seine Erscheinungen beschreiben, und da die Darstellung derselben in ihrer causalen Verknüpfung mit dem ganzen Organismus nahe beider Zweck der Untersuchung überhaupt ist, so läfst auch davon sich füglich nichts vorausschicken.

§. 11.

Setzen wir nun, damit der Organismus des Menschen überhaupt uns nicht zu weit vom Ziele wegführe, Willen und Bewufstseyn zuvörderst in den Hintergrund des Auges, bis zu welchem, wie wir nicht läugnen können, die Wirkung des Aeufseren mechanisch eindringt.

§. 12.

Wie wir §. §. 7. und 8. wahrnahmen, beherrscht der Wille den Sinn lediglich in seiner höchsten organischen Einheit, das von ihm beherrschte Bewufstseyn hingegen begleitet denselben auch auf einer getrennten niederen Stufe.

§. 13.

Das *normale Sehen* geschiehet also nur durch Einheit des animalen und mechanischen Seyns im Organe.

§. 14.

Das *abnorme Sehen* hingegen geschiehet, ohne Gegenwart des Willens, wohl aber mit Bewufstseyn, durch das vitale und mechanische Seyn.

§. 15.

Das normale Sehen, welches durch den Willen geschiehet, könnte daher auch das active, das abnorme hingegen das passive genannt werden.

§. 16.

Auch könnte man das normale Sehen, als vorwaltende Action des Subjects, welcher die Reaction des Objects untergeordnet ist, das *Sehen* an sich, das abnorme Sehen aber, als vorwaltende Action des Objects, welcher die Reaction des Subjects untergeordnet ist, das *Scheinen* nennen.

§. 17.

Geist ist unendliche Zeit, Körper ist unendlicher Raum; beide einander ausschliefsend; Natur ihre Vereinigung; ihr nothwendiges Product der Sinn, dem Subjecte zugeeignet, als Maafs ihres Objects.

§. 18.

Für das Subject also ist Raum das Verhältnifs von *Nähe* und *Ferne*.

§. 19.

Für das Organ des Sehens spricht sich dieses Verhältnifs als *Licht und Schatten* aus, daher denn jeder *helle* Gegenstand *näher* und also auch *gröfser*, jeder *dunkele* Gegenstand *entfernter* und also auch *kleiner* erscheint.

§. 20.

Die Vermittelung von Nähe und Ferne oder Licht und Schatten für das Organ im Momente ist *Farbe.*

§. 21.

Den Dimensionen von Nähe und Ferne, von Licht und Schatten, entsprechen die sich unter einander compensirenden Dimensionen im Organe des Sehens und die denselben zukommenden Farben-Empfindungen.

§. 22.

Die Dimensionen im Organe des Sehens werden entweder durch den herrschenden Willen (12. 13.), und zwar vermittelst Compensation der in dem ersteren einander entgegengesetzten Systeme, den Dimensionen der Nähe und Ferne (des Lichts und Schattens) der Gegenstände gemäſs, *normirt*, und dieſs ist das normale Sehen,

§. 23.

oder nicht, und dann tritt das abnorme Sehen ein.

§. 24.

Alle Dimensionen im Auge beziehen sich auf das Centrum seines Organismus und auf die *kürzeste Linie*, welche dieses mit den Gegenständen auſser dem Organe verbindet, d. h. die *Achse* des Auges.

§. 25.

Das normale Sehen geschiehet daher in der Richtung der Achse, und zwar momentan, successiv, Punct vor Punct.

§. 26.

Zum normalen Sehen mit beiden Augen gehört das gleiche Normiren der Dimensionen in beiden Augen,

§. 27.

also auch das Durchschneiden der beiden Augen-Achsen in einem und demselben Puncte.

§. 28.

Jeder Punct, welcher nicht dieser Durchschnitts- oder Vereinigungs-Punct der beiden Augen-Achsen selbst ist, liegt also vor oder hinter demselben.

§. 29.

Er muſs also, in so fern er mit beiden Augen gesehen wird, doppelt erscheinen; alles abnorme Sehen mit beiden Augen ist also ein Doppeltsehen.

§. 30.

Dieses Doppeltsehen ist abermals zweyfach, nämlich (28.) in so fern es *vor* oder *hinter* der Vereinigung der Achsen liegt.

§. 31.

Vor der Vereinigung der Achsen erscheint der Gegenstand übers Kreuz doppelt, so daſs das linke Auge denselben rechts, das rechte denselben links siehet, und um so weiter auseinander, je näher der Gegenstand den Augen und je entfernter die Vereinigung ihrer Achsen ist.

§. 32.

Hinter der Vereinigung der Achsen erscheint der Gegenstand jedem Auge gegenüberstehend, rechts dem rechten, links dem linken, um so weiter auseinander, je näher die Vereinigung der Achsen und je entfernter der Gegenstand ist.

Dieses zweyfache sich entgegengesetzte Doppeltsehen, welches schon *Kepler a priori* jedoch nicht eben umständlich angab, und welches später hin mehr und mehr übersehen, zuletzt ganz vergessen und in der neueren Zeit durchaus unbekannt geblieben ist, obwohl doch das Doppeltsehen als Symptom in Augenkrankheiten und in andern Fällen eine bedeutende Rolle spielt, fand ich im November 1812 nach vielen Versuchen; im März 1813 erhielt ich durch ein glückliches Ungefähr die *Inaug. Diss.* des *Lucas Din: De visione, quae oculo fit gemino, Jenae* 1714, in welcher diese Erscheinung ausführlich und gut demonstrirt ist, obwohl die Haupt-Figur nebst ihrem Beweise nicht für ganz richtig angenommen werden kann.

Später finde ich nur in des vortrefflichen *Le Cat: Traité des sens*, davon einige Erwähnung; neuerer Zeit weiſs man nichts mehr davon, wie insbesondere aus einer Aeuſserung des Doctor *Gall* merkwürdig genug zu entnehmen ist.

Da es auf die Kenntniſs dieses Doppeltsehens vorzüglich ankommt, so möge man sich dasselbe in folgender Figur näher bekannt machen, und durch Stäbchen oder Lichtkerzen, welche in den

Puncten A. B. C. D. E. feststehend anzubringen sind, vergegenwärtigen, indem diese Puncte hintereinander fixirt, oder mittelst Durchschneidung der Achsen beider Augen F. G. normal gesehen werden, und die andern gleichzeitig abnorm gesehenen Puncte, in a b, c d, e f, g h, i k, l m, n o, p q, r s, t u, doppelt erscheinen.

Wenn also mit beiden Augen F. G,

1) A fixirt wird, so zeigt sich

A	für F in	A	und für G in	A
B	— — —	a	— — — —	b
C	— — —	c	— — — —	d
D	— — —	e	— — — —	f
E	— — —	g	— — — —	h.

2) Wenn B fixirt wird, zeigt sich

A	für F in	b	und für G in	a
B	— — —	B	— — — —	B
C	— — —	i	— — — —	k
D	— — —	l	— — — —	m
E	— — —	n	— — — —	o.

3) Wenn C fixirt wird, zeigt sich

A	für F in	d	und für G in	c
B	— — —	k	— — — —	i
C	— — —	C	— — — —	C
D	— — —	p	— — — —	q
E	— — —	r	— — — —	s.

4) Wenn D fixirt wird, zeigt sich

A	für F in	f	und für G in	e
B	— — —	m	— — — —	l
C	— — —	q	— — — —	p
D	— — —	D	— — — —	D
E	— — —	t	— — — —	u.

5) Wenn E fixirt wird, zeigt sich

A für F in h	und für G in g			
B — — — o	— — — — n			
C — — — s	— — — — r			
D — — — u	— — — — t			
E — — — E	— — — — E.			

Wobey übrigens bemerkt wird, daſs hier lediglich aus der Ursache, um die Figur nicht zu sehr auszudehnen, und zugleich das Auseinandertreten der Bilder deutlicher darzustellen, der Punct A und die folgenden so nahe als geschehen, an F. G. projectirt worden, indem dieses in der Wirklichkeit unmöglich ist, vielmehr A., oder der nächste Punct, in welchem die Achsen zusammenfallen können, wenigstens den doppelten Abstand der Augen von einander, also 2mal F. G., entfernt seyn müſste. Wie bedeutend der Abstand der beiden Augen von einander und von den Gegenständen wegen der dadurch entstehenden Parallaxe für die Perspective ist, darauf hat *Kepler* schon aufmerksam gemacht, ist aber seitdem wenig beachtet worden.

---

§. 33.

Da das Doppeltsehen auf der gleichzeitigen Wahrnehmung verschieden entfernter Puncte beruhet, hier also eine *momentane Vermittelung von Nähe und Ferne* statt findet, so ergiebt sich daraus *eine Farben-Erscheinung* (20.)

§. 34.

Diese Farben-Erscheinung ist eben so *in entgegengesetztem Sinne zweyfach*, als es das Doppeltsehen ist.

§. 35.

Liegt nämlich die Doppel-Erscheinung *vor* der Vereinigung der Achsen, wie in obiger Figur ad 2) A. ad 3) A. und B. ad 4) A. B. C. und ad 5) A. B. C. und D., so tritt,

a) wenn das Bild *hell* auf *dunkelem* Grunde ist, die Farben-Reihe: violett-blau-gelb-roth,

b) wenn das Bild *dunkel* auf *hellem* Grunde ist, die Farben-Reihe: roth-gelb-blau-violett,

von Innen nach Aufsen hervor.

§. 36.

Liegt hingegen die Doppel-Erscheinung *hinter* der Vereinigung der Achsen, wie in obiger Figur ad 1) B. C. D. und E. ad 2) C. D. und E. ad 3) D. und E. ad 4) E., so tritt

a) wenn das Bild *hell* auf *dunkelem* Grunde ist, die Farben-Reihe: roth-gelb-blau und violett,

b) wenn das Bild *dunkel* auf *hellem* Grunde ist, die Farben-Reihe: violett-blau-gelb-roth,

von Innen nach Aufsen hervor.

§. 37.

Frägt man nun, was eigentlich bey diesen zweyfachen Doppel-Erscheinungen geschiehet, so ergiebt die obige Figur, dafs in dem Falle §. 35. die *näher gelegenen Puncte* A., A. B., A. B. C., A. B. C. D., *entfernter* erscheinen, als sie sind, nämlich in b. a., in d. c., k. i., in f. e., m. l., q. p., und in h. g., o. n., s. v., u. t.

§. 38.

Hingegen §. 36. erscheinen die *entfernter gelegenen Puncte* B. C. D. E., C. D. E., D. E., und E., in den *näher* liegenden Puncten a. b., c. d., e. f., g. h., in i. k., l. m., n. o., p. q., r. s., und in t. u.

§. 39.

Beide Doppel-Erscheinungen sind mit einer *Vergrößserung* verbunden, welche in dem Falle der §. §. 35. u. 37. in dem Verhältniß mäßsiger ist als in dem Falle der §. §. 36. und 38., in welchem, wie das Schema zeigt, die scheinbare Verrückung des Orts in ersterem Falle geringer als in letzterem ist.

§. 40.

Wenn also nach 35. und 37. helle Bilder auf dunkelem Grunde die Farben-Reihe: violett-blau-gelb und roth, dunkele Bilder auf hellem Grunde die Farben-Reihe: roth-gelb-blau-violett, von Innen nach Aufsen zeigen, indem sie sich aus der Nähe *entfernen*, hingegen nach 36. und 38. helle Bilder auf dunkelem Grunde die Farben-Reihe: roth-gelb-blau und violett, dunkele Bilder auf hellem Grunde die Farben-Reihe: violett-blau-gelb und roth von Innen nach Aufsen darstellen, indem sie sich aus der Ferne *nähern*, so beweist dieſs, was oben (§. §. 18. 19. 20.) behauptet wurde:

> daſs *hell* und *dunkel* für das Auge eben so viel ist als *nahe* und *fern*, und daſs die Farbe die Vermittelung dieses Gegensatzes *im Momente* ist.

§. 41.

Es beweist diese Beobachtung aber aufserdem, daſs es einen genetischen Gegensatz in der Farben-

specification giebt, daſs nämlich *violett* und *blau der Seite des Schattens und der Ferne*, *roth und gelb* hingegen *der Seite des Lichts und der Nähe zugehören*, indem bey der Entfernung des nahen Lichtbildes dasselbe in der Mitte violett und blau, der äuſsere zurückbleibende Umfang aber gelb und roth erscheint, umgekehrt aber bey der Annäherung des entfernten Lichtbildes roth und gelb in der Mitte desselben, blau und violett im äuſsern zurückbleibenden Umfange hervortreten.

§. 42.

Wie sehr diese Erscheinungen mit der physicalen Theorie der Farben - Erzeugung in *v. Goethe's* Farbenlehre übereinstimmen, leuchtet schon hier ein, und wird weiterhin noch mehr in die Augen fallend.

Die Farbenerscheinung beym Doppeltsehen ist bisher selten, flüchtig und durchaus ungenügend beobachtet worden. Der fruchtbare Gegensatz derselben aber ist bis jetzt ganz unbekannt gewesen. *In Jurin's* Abhandlung, hinter *Smith's Optik*, findet man eine dunkele Ahndung von einer solchen Farben-Erscheinung; aber weder *Lucas Din*, noch sonst jemand, der das Doppeltsehen gekannt hat, erwähnt der Farben. Ich bin daher in der Besorgniſs gewesen, daſs es mir nicht leicht gelingen würde, die Naturforscher von der reellen Existenz dieser Erscheinung zu überzeugen, da es den Anschein hatte, daſs solche bey mir nur individuell statt fände. Erst

vor 8 Tagen fiel mir folgendes Werk in die Hände:

Andreae Comparetti in Gymn. Patavino P. P. P. Observationes dioptricae et anatomicae comparatae de Coloribus apparentibus, visu et oculo. Patavii 1798. 4. (XI und 104 und 11 S.)

Diese Schrift, welche gleichsam eine Fortsetzung der im Jahre 1787 erschienenen *Observationes opticae de luce inflexa et coloribus* desselben Verfassers ist, habe ich, so wie die letztere, zwar erst oberflächlich kennen gelernt, glaube jedoch gefunden zu haben, dafs von den darin sorgfältig beschriebenen und abgebildeten subjectiven Erscheinungen nur durch Hülfe eines höheren Lichts, welches dem Verfasser nicht gegenwärtig war, Gebrauch zu machen ist.

Sehr schätzbar ist solche mir aber defshalb, weil ich mich auf mehrere darin fleifsig beschriebene Erscheinungen, die zu einem oder dem andern der oben bereits methodisch aufgeführten und noch ferner zu entwickelnden Fälle gehören, als auf ein historisches Zeugnifs, welches mir bisher fehlte, beziehen kann.

---

§. 43.

Bey sorgfältiger Aufmerksamkeit auf den vermöge des Doppeltsehens im Innern des Auges sich ereignenden Vorgang bemerken wir bald, dafs *eine Umstellung* desselben statt findet, je nachdem wir das Entfernte oder das Nahe, das Dunkele oder das

Helle doppelt sehen, die eine oder die andere Farben-Reihe erscheinen lassen.

§. 44.

Äufserlich bemerken wir an unserem Auge hauptsächlich nur, dafs in dem Falle *ad* 35. 37. wo die Achsen sich *hinter* den Doppelbildern schneiden, die *Pupille* sich *erweitert*, in dem Falle *ad* 36. 38., wo die Achsen sich *vor* den Doppelbildern schneiden, die Pupille sich *verengt*.

§. 45.

Haben wir nun in der willkührlichen Veränderung der uns so weit noch unbekannten Dimensionen im Innern des Organs für entferntere und nähere Gegenstände (21. 22. 23.) durch häufige Wiederholung der entgegengestehenden Fälle, nach Anleitung obiger Figur, eine sichere Uebung erlangt, so werden wir diese Veränderung im Innern auch hervorbringen können, ohne uns jenes ursprünglichen Schemas zu bedienen, und zwar werden die Kurzsichtigen (*Myopes*), denen es, vermöge der eigenthümlichen Bildung oder Gewöhnung ihrer Augen, leichter ist die Achsen in der Nähe als in der Ferne zu vereinigen, eher den Fall *ad* 36. 38., hingegen die Weitsichtigen (*Presbyopes*), wegen der gegentheiligen Natur ihrer Augen, leichter den Fall *ad* 35. 37. hervorzubringen fähig seyn.

§. 46.

Wir werden also, ohne einen näheren oder entfernteren Gegenstand wirklich zu fixiren, die Augen-Achsen *vor* und *hinter* einer gegebenen

Fläche zu vereinigen, und dadurch im Organe die Veränderung hervorzubringen vermögen, welche nach obigem Schema statt findet.

§. 47.

Sofort werden wir eine neue, höchst auffallende Erscheinung gewahr, nämlich dass diese Fläche, vor oder hinter welcher die Vereinigung der Augen-Achsen geschiehet, die *Umkehrung des Licht- und Schatten — oder des Farben-Verhältnisses* erleidet, sobald wir den Blick, nach kräftig erfolgter innerer Veränderung, von derselben wegkehren. Es erscheint selbige, unter genauer Beybehaltung ihrer Figur, anstatt dunkel — hell, anstatt hell — dunkel, anstatt roth — grün, anstatt grün — roth, anstatt blau — orange, anstatt gelb — violett, also in der von *v. Goethe* sogenannten *geforderten* Farbe, welche Erscheinung *Darwin* (*Brandis* Uebersetzung) *verkehrte Augentäuschungen* nennt.

§. 48.

Vor der Vereinigung der Achsen erscheint das umgekehrte Farben- oder Licht-Bild, wenigstens für die Weitsichtigen, stärker ausgedrückt als hinter derselben. Ist statt einer Fläche, ein schmaleres, in beiden Fällen doppelt erscheinendes Bild gewählt, so kommt diesem, wenn nach kräftig empfangener Wirkung der Blick abgekehrt wird, die Umkehrung von Licht, Schatten und Farbe in seiner doppelten Erscheinung zu.

§. 49.

Diese Umkehrung ist *dieselbe*, man wende den Blick, nach vollendeter Aufnahme auf einen dun-

keleren oder helleren, farbigen oder unfarbigen Grund.

§. 50.

Wohl aber *vermischt sich* das Licht, der Schatten oder die Farbe des Grundes, auf den wir, nach vollendeter Umkehrung im Auge, hinblicken, mit dem umgekehrten Bilde, so daſs dieses vermöge des hinzutretenden Grundes heller, dunkeler oder von bestimmter Farbenmischung erscheint. Ist also ein dunkelrothes Bild durch die innere Umstellung in ein hellgrünes verwandelt worden, so erscheint dasselbe dunkelgrün, sobald man auf einen dunkelen, gelbgrün (indem gelb und grün sich mischen) sobald man auf einen gelben, grau (indem roth und grün sich mischen) wenn man auf einen rothen Grund hinsiehet.

§. 51.

Wenn wir nun früher eingesehen haben, (29. 30. 31. 32.) daſs es das Verhältniſs zur Vereinigung der Augen-Achsen war, was die Doppelbilder hervorbrachte, so ist es doch nicht dasselbe, was als *causa efficiens* der dabey eintretenden Farben-Erscheinung angesehen werden kann, sondern diese ist, wie die Beobachtung mit dem einzelnen Auge beweiset, für jenes Verhältniſs nur accessorisch.

§. 52.

Vielmehr müssen wir auf die frühere Behauptung (22.) zurückgehen, daſs zum normalen Sehen an sich die den Entfernungen der Gegenstände entspre-

chende Normirung der inneren Dimensionen des Organs gehöre.

§. 53.

Fixiren wir nun mit *einzelnem* Auge einen Punct, so erblicken wir die vor und hinter demselben belegenen Gegenstände als einzelne Bilder eben so vergröſsert und gefärbt als jene zweyfachen Doppelbilder vor und hinter der Vereinigung der Augen-Achsen, und wir erkennen, daſs diese letztere hiebei keine andere Rolle spielt, als daſs sie um so bestimmter den Punct bezeichnet, nach welchem jedes Auge sich mit dem anderen gleichmäſsig normirt (26.). Auch erscheint dem einzelnen Auge in beiden Fällen die Farben-Umkehrung wie bey 47. und 48., jedoch natürlich nur in einfachem Bilde.

§. 54.

Nun finden wir, daſs die Pupille sich bey diesem Normiren zwar im Allgemeinen (44.) für die Nähe und das Licht verengt, für die Ferne und den Schatten sich erweitert, daſs sie aber dem Verhältniſs der Nähe und Ferne, des Lichts und Schattens *keineswegs absolut* folgt, welches auch nach dem Maaſs ihrer möglichen Weite nicht zu bewirken seyn würde. Vielmehr setzt dieselbe durch eine stete oscillirende Bewegung sich allezeit wieder *auf ein niederes Maaſs* der Verengung oder Erweiterung zurü k, woraus sich schon die Wahrscheinlichkeit und selbst die Nothwendigkeit eines orga-

nisch mit ihr verbundenen Gegensatzes ergiebt, dessen Gegenwirkung der Einwirkung des Aeufseren auf die Pupille in gewissen Grenzen der Zeit und des Raumes die Wage hält und mit der organischen Function der Pupille für alle mögliche, das absolute Maafs der Fähigkeit des Organs nicht überschreitende, Fälle zum normalen Sehen compensirt (21. 22.).

§. 55.

Zunächst trifft hiemit die seit *Kepler* von den Optikern wiederholt erwiesene Behauptung überein, dafs der Abstand der Krystalllinse von der Retina sich nach Verschiedenheit der Entfernung der Gegenstände nothwendig abändern müsse, indem das deutliche (normale) Sehen sonst nicht zu Stande kommen könne; eine Behauptung, die am gründlichsten in *Olbers Inaug. Diss.*, *de oculi mutationibus internis*, *Götting.* 1780. erörtert und dargethan worden.

Diese Veränderung des Focus, es mag solche durch das Zusammenpressen des Augapfels mittelst der 4 geraden Muskeln, oder durch Rück- und Vorwärts-Bewegung der Linse selbst oder durch Vergröfserung oder Verringerung ihrer Convexität, oder durch sonst ein mechanisches oder vitales Mittel geschehen, ist an sich durch die hier beygebrachten neuen Beobachtungen als vollkommen constatirt anzusehen.

§. 56.



Das normale Sehen erfordert nämlich eine der Entfernung des Gegenstandes angemessen normirte Focal-Weite für die Linse als Abstand derselben von der Retina (21. 22. 23.). Mit zunchmender Entfernung des Gegenstandes verkleinert sich diese nothwendige Focal-Weite, mit abnehmender Entfernung vergröſsert sie sich. Ist daher der Focus in dem Auge A. für die Entfernung A. b. normirt, so ist die Weite desselben zu groſs für die Entfernung A. c., zu klein für die Entfernung A. d.

§. 57.

Wenn die Focal-Weite kleiner ist als der wirkliche Abstand, kreuzt sich das Bild. Dieſs ist also der Fall ad 36. und 38., wo die Entfernung gröſser war als die des fixirten Punctes, nach welchem der Focus normirt worden. Die Farben-Erscheinung: roth-gelb-blau und violett von Innen nach Auſsen auf dunkelem Grunde ist also die Wirkung der *Durchkreuzung des Bildes.*

§. 58.

Ist die Focal-Weite gröſser als der Abstand, so kommt der Focus nicht zur Vereinigung. Dieſs ist der Fall ad 35. und 37., wo die Entfernung kleiner war als die des fixirten Punctes, nach welchem der Focus normirt worden. Die Farben-Erscheinung: violett-blau-gelb-roth von Innen nach Auſsen auf

dunkelem Grunde ist die Wirkung der *Nicht-Vereinigung des Lichtbildes.*

§. 59.

Hiebey mag zu weiterer Ausführung die Beobachtung dienen, daſs *die vermöge der Durchkreuzung entstandene Farben-Erscheinung* (57.), wenn man solche dicht vor dem Auge von einer Seite her zu verdecken unternimmt, *nicht übers Kreuz*, sondern *gerade* von derselben Seite her, von welcher man zu verdecken anfängt, *abnimmt*, hingegen

§. 60.

die *durch Nicht-Vereinigung des Licht-Bildes* (58.) *entstandene Farben-Erscheinung übers Kreuz* oder *von der gegenüberstehenden Seite her abnimmt*, wenn man sie vor dem Auge von einer Seite her zu verdecken anfängt.

§. 61.

Auch ist hier anzuführen, daſs die aus dem Rothgelben ins Dunkelblaue ausgehenden Strahlen entfernter stark leuchtender Puncte, z. B. der Laternen, Sterne u. s. w. eben die ad 36. 38. und 57. ausgeführte Farben-Erscheinung sind, wie man sich durch das Verdecken leicht überzeugen kann. Der Focus des Auges ist hier wegen der Stärke des Lichts für die Entfernung zu klein; daher, indem wir, getäuscht, uns das entfernte Lichtbild gleichsam näher ziehen, der helle Schein desselben, der entfernt zurückbleibt, blau, der nähere Theil dieses Scheines rothgelb wird.

§. 62.

Endlich wäre, um das Mechanische ganz zu absolviren, von diesen Fällen zu der Farben-Wirkung der Refraction überhaupt überzugehen und zu zeigen, wie solche lediglich *in dem Entfernen oder Durchschatten des Lichtes* beruhet, wozu folgende Beobachtung vorzüglich nahe liegt.

§. 63.

Man sehe in der Entfernung von einigen Schritten mit Einem Auge aus dem Zimmer gegen eine Fensterscheibe, hinter welcher der graue Himmel den Grund macht; man fahre mit einem Finger hart vor dem offenen Auge gegen die Scheibe. Sofort bemerken wir, dafs eine Brechung in der Richtung statt findet, in welcher der Finger bewegt wird, und dafs die Ränder der Scheibe, vermöge derselben, sich ganz nach den Gesetzen der prismatischen Brechung färben. Eben diefs kann man des Abends an einem Kerzenlichte beobachten. *Mollweide* bemühet sich pedantisch, diese Farben-Erscheinung nach *Newtons* Theorie der Beugung des Lichts zu erklären.

§. 64.

Bewegt man von gegenüberstehenden Seiten zwey Finger oder sonst zwey dunkele Grenzen gegen die Scheibe oder gegen die Kerze, und zwar dergestalt gleichzeitig, dafs keine Grenze früher wirken kann als die andere, so erfolgt keine Farben-Erscheinung, ebenso wie zwey gleiche Prismen, durch Gegeneinanderkehrung der Winkel zu einem Parallel-Kör-

per zusammengesetzt, keine Farben hervorbringen, indem die Wirkung des einen die des andern aufhebt.

§. 65.

Noch mehr Aufklärung giebt die Zusammensetzung dieses Versuchs mit denen der zweyfachen Farben-Erzeugung des abnormen Sehens, nachdem man diese mit Einem Auge zu bewirken vollkommene Uebung hat (45. 53.). Auch verdienen hiebey einige Versuche des Pater *Scheiner* empfohlen zu werden; allemal behalte man aber die Sätze 18. 19. 20. 21. etsqq. im Andenken.

§. 66.

Indessen bemerken wir, daſs die mechanische Construction weder das Räthsel der Erscheinungen ganz löset, noch können wir jene mit diesen überall in unmittelbare Beziehung setzen.

§. 67.

Denn schon die §. §. 47. und 48. etseqq. beobachtete Farben-Umkehrung ist dem mechanischen Sehen fremd und offenbar allein dem vitalen Seyn angehörig, an dem wir selbige durch das ihm beywohnende Bewuſstseyn ebenso gewahr werden, als alle Erscheinungen des abnormen Sehens. Diese Farben-Umkehrung tritt aber, wie wir gefunden haben haben, nur ein, *nachdem das abnorme Sehen* (die Durchkreuzung oder Nicht-Vereinigung des Focus) auf das vitale Seyn des Organs *gewirkt hat*, und dieses sich nun selbst überlassen ist.

§. 68.

Insbesondere aber siehet man nicht ein, wie die Abänderungen des Mechanismus, welche wir (55—60.) auseinandergesetzt haben, mit der sich (54.) so bedeutend angekündigten Bewegung der Pupille, welche offenbar vital ist, in Verbindung stehen, und man erkennt, daſs jene zwar mittelbar zu der Compensation dienen können, welche im Organe zur Aufnahme einer so ungeheuren Differenz von Licht und Schatten, Nähe und Ferne, erfordert wird, und daſs selbige dazu wesentlich gehören, daſs sie jedoch lediglich dem Einen Gliede des zu compensirenden vitalen Gegensatzes untergeordnet sind.

§. 69.

Dagegen erkennet man, daſs auch die Iris mit ihren Bewegungen nicht minder einseitig und zwar dem anderen Gliede des vitalen Gegensatzes untergeordnet ist.

§. 70.

Der vitale Gegensatz im Auge, wie im ganzen menschlichen Körper, ist der des sensiblen oder Nerven- und des irritablen oder Gefäſs-Systems.

§. 71.

Zum normalen Sehen wird die *Indifferenz beider Systeme erfordert.*

§. 72.

Die Linse nebst dem übrigen dioptrischen Apparat und der ersten Hinter-Wand des Auges, der

Retina, gehört dem sensiblen Systeme, die Iris mit dem Ciliar-Kranze und der zweyten Hinter-Wand des Auges, der Choroidea, gehört dem irritablen Systeme zu.

§. 73.

Da die Iris (44. 54.) sich bey Annäherung des Gegenstandes oder Verstärkung des Lichts erweitert, (was eben so viel ist, als daſs die Pupille sich verengt), diese Erweiterung aber mit der Wirkung des Reizes, welche Contraction ist, im Widerspruche stehet, so *wirkt die Nähe, das Licht, auf die Iris,* oder auf das irritable System im Auge offenbar *als das Gegentheil des Reizes.*

§. 74.

Dieſs stimmt auch mit der schon herrschenden Annahme überein, daſs die Retina durch das Licht gereizt werde.

§. 75.

Ist aber die Nähe, das Licht, für die Retina oder das sensible System als Reiz anzunehmen, so muſs das Gegentheil derselben, *die Ferne, der Schatten, für die Choroidea,* oder das irritable System *als Reiz gelten;* (wobey zu bemerken ist, daſs die weiſse durchsichtige Retina dem Lichte, die schwarze undurchsichtige Choroidea dem Schatten homogen erscheint).

§. 76.

Da aber die Contraction und Expansion der Iris nicht dem absoluten Maaſse der Einwirkung des

Lichts und der Nähe proportional bleibt, sondern allemal, nach aufgenommener Wirkung, zurückschreitet; gleichsam um zur Aufnahme mehrer Einwirkung geschickt zu seyn (54.), und da die Indifferenz beider Systeme zum normalen Sehen, dem Zwecke des Organs, erfordert wird (71.), so dürfen wir annehmen, daſs diese Oscillation der Iris durch die zur Herstellung der Indifferenz nöthige Compensation zwischen der Wirkung und Gegenwirkung der homogenen und heterogenen, äuſsern und innern Systeme, mithin durch eine der Bewegung des irritablen Systems entsprechende *Gegenbewegung des sensiblen Systems* veranlaſst werde.

§. 77.

Nur mit Einschränkung ist die Annahme wahr, daſs lediglich in dem Gefäſs-, nicht aber in dem Nerven-Systeme Bewegung sey. Die neuere Physiologie hat derselben längst, wenigstens indirect, widersprochen und die Folgerungen daraus modificirt.

§. 78.

Hier können wir nicht umhin, der Expansion der Iris und Choroidea durch das Licht *eine Contraction der Retina* und ihrer zugehörigen Theile, hingegen der Contraction der Iris und Choroidea durch den Schatten *eine Expansion der Retina* gegenüber zu stellen.

§. 79.

Die Contraction und Expansion der Retina geschiehet nicht nur an den äuſsern Grenzen dersel-

ben, sondern vorzüglich bedeutungsvoll durch *das Centralloch*, indem dieses sich zu erweitern und zu verengen fähig und so, in Form und Bestimmung der Pupille der Iris entgegengesetzt, eine Anti-Pupille, Pupille der Retina, ist.

§. 80.

Der gelbe Fleck um das Centralloch scheint die Grenze der Bewegung der Retina bey Oeffnung des Centrallochs zu bezeichnen, welche daher weit geringer ist als die Bewegung der Iris. Man könnte den gelben Fleck die Iris der Retina nennen. Die Falte in der Retina, die vorzüglich bey Embryonen stark ist, gehört mit zu diesem Bewegungsapparate.

§. 81.

Durch die Pupille der Retina geschieket das normale Sehen; sie bewirkt den geistigen Blick des Willens und der Kraft. Nur wenige Thiere, aufser dem Menschen, besitzen ihn, ja es giebt Menschen, die ihn nicht besitzen.

§. 82.

Die Normirung der Pupille der Retina stehet mit der Normirung des Focus der Linse und der Pupille der Iris in nothwendiger Wechselbeziehung, welche zu construiren wäre.

§. 83.

Aus dieser Construction dürfte sich ergeben, dafs *der Mittelpunct der Verbreitung der Retina* nicht das Centralloch, sondern so wie die *Stütze derselben der Seh-Nerve*, hingegen der *Mittelpunct*

der Verbreitung der Choroidea die Pupille (ein Loch) und *ihre Stütze der ringförmige Wulst* ist, so daſs die Achsen der beiden Systeme sich unter einem spitzen Winkel schneiden, welcher durch den Winkel der Covergenz der Augenhöhlen compensirt zu werden scheint.

§. 84.

Aus ihr wird ferner hervorgehen, welche Form und Ausdehnung jedem der Theile beyzumessen ist, die im Innern des Auges bis jetzt noch einer genauen anatomischen Bestimmung bedürfen, z. B. den vorderen Grenzen der Retina, dem Raume, den die Choroidea zwischen der Traubenhaut und der Retina einnimmt.

§. 85.

Dabey wird die genaue Abgrenzung und relative Bestimmung des Gesichtskreises innerhalb und auſserhalb des Organs, und eine genetische Entwickelung der Perspective zur Sprache kommen.

§. 86.

Aus dieser Construction wird sich endlich ergeben, *in wie fern* das Auge ein Spiegel und das Sehen ein Spiegeln ist, und *in wie fern* eine Compensation des *Radius visualis* durch den *Radius visorius* nothwendig ist.

§. 87.

Dem erwähnten vitalen Gegensatze ist hiernächst auch die Umkehrung der Farben nach Einwirkung des abnormen Sehens, ebenso zuzuschrei-

ben, als die Umkehrung von Licht in Schatten, von Schatten in Licht, von Nähe in Ferne, von Ferne in Nähe.

§. 88.

Denn dafs die Farben unter sich in einem gleichen Gegensatze stehen, wie Licht und Schatten, und defshalb eine gleich differente Wirkung auf das Auge, namentlich auf die Pupille, äufsern, hat schon *Joh. Papt. Porta* bemerkt, und in seinem vortrefflichen Werke: *De Refractione* (Neapel 1593) durch einen sinnreichen Versuch dargethan.

§. 89.

Auch erscheint die Farben-Umkehrung eben so wenig als das Bild selbst, wenn dieses auf die durch *Mariotte* gefundene Stelle der Insertion des Seh-Nerven in das Auge (welche keine Choroidea hinter sich hat) fällt.

§. 90.

Die nothwendige Wirkung von Hell und Dunkel und des specifischen Farben-Gegensatzes in der Anwendung auf die Malerey wäre nun zu entwickeln und die Uebereinstimmung mit *v. Goethe's* schönen Beobachtungen nachzuweisen.

§. 91.

Die Umkehrung des Farbenbildes ist aber nicht daurend. Das Organ strebt, sich rasch zum normalen Sehen wieder herzustellen und die Farbe des Gegenstandes in sich zu reproduciren, selbst wenn es willenlos sich allein überlassen bleibt.

§. 92.

Die Wiederherstellung gelingt aber nicht, weil die Dimensionen einmal verändert sind; es tritt daher eine Modification ein, die aber bey der bisher (47. 48.) abgehandelten Farben-Umkehrung, weil die Vitalität nicht in dem Grade frey geworden ist, um sich kräftig genug zu äufsern, blofse Tendenz bleibt und nicht zu Stande kommt.

§. 93.

Sehr auffallend an Dauer, Energie und Folge ist hingegen die vitale Farben-Erzeugung *in dem Falle der Blendung*. Indem hier dem Organe plötzlich eine gröfsere Differenz von Licht und Schatten aufgedrungen wird, als dasselbe aufzunehmen vermag, wird seine normale Function, nach dem gröfseren oder minderen Uebermaafse der äufseren Einwirkung, für längere oder kürzere Dauer aufgehoben und die ganze Kraft der Vitalität zur Wiederherstellung des Organs geweckt.

§. 94.

Diese Thätigkeit der einander compensirenden vitalen Systeme erzeugt die von *Darwin* (*Brandis* Uebersetzung) unter der Rubrik: *directe Augen-Täuschungen*, aufgeführten, von *v. Goethe* so vorzüglich sorgfältig beschriebenen Farben-Wechsel, indem, unter einer fortwährenden Modification (92.) der Farben-Gegensätze, zuletzt die Erscheinung verschwindet, und das normale Sehen wieder eintritt.

§. 95.

Bey dieser Farben-Erscheinung ist jedoch hauptsächlich, und als genericher Unterschied von der früher (47. 48.) abgehandelten Farben-Umkehrung, zu beachten, *daſs es wesentlich auf den Grund ankommt, gegen welchen man das Spectrum siehet,* indem ein *dunkeler* Grund *die geforderten Farben von denen* zeigt, welche auf *hellem* Grunde gesehen werden. Ist das Spectrum gegen einen dunkeln Grund gesehen roth mit blauer Einfassung, so ist es gegen einen hellen Grund gesehen, grün mit oranger Einfassung u. s. w.

In so fern hatte *Darwin* daher ganz Recht, diesen Fall jener früher erwähnten Farben-Umkehrung, bey welcher der Grund, gegen den sie gesehen wird, keine wesentliche Veränderung hervorbringt, (49.) ausdrücklich entgegen zu setzen, und nur von einem höhern Standpuncte aus kann man *v. Goethe's* Verfahren billigen, indem er diesen Gegensatz stillschweigend aufhob oder nicht anerkannte.

§. 96.

Hier wäre nun weiter von den pathologen Gesichts- und Farben-Erscheinungen (welche den vitalen untergeordnet werden) zu reden, von den Funken und Flecken, *mouches volantes*, von den Licht- und Farbenkreisen, die durch den Druck in den Winkeln des Auges entstehen, von den subjectiven Höfen u. s. w., deren Sitz und Ursache zum Theil glücklich erforscht ist.

§. 97.

Ferner wäre von den chemischen, electrischen, galvanischen, magnetischen Erscheinungen man-

ches anzuführen, was nach Analogie und durch Induction deutlich genug anschauen liefse, wie selbige mit den vitalen und mechanischen Erscheinungen im Organe zu Einer Wirkung verknüpft sind.

§. 98.

Noch diene letztlich folgende Wahrnehmung zum Belege für den vitalen Antheil an den Farben-Erscheinungen. Die Erklärung ist nicht schwierig.

Im Sommer 1811 erwachte ich in einem weifsgetünchten Zimmer, durch dessen Fenster die Morgensonne stark auf die mir gegenüberstehende Wand schien, aus einem erquickenden Schlafe, und ward, indem ich langsam die Augen öffnete, ein unübertreffliches dunkeles Blau gewahr, welches mir zwischen den Wimpern zu fliefsen schien. Es wurde blässer, so wie die Augenlieder sich öffneten, verschwand den offenen Augen gänzlich, liefs sich jedoch, so lange der Hauch des Schlummers währte, durch Zuthun der Augen mehrmals, obwohl nach und nach schwächer, wieder zum Vorschein bringen.

Im Sommer 1812 erfuhr ich dasselbe in einem eben so gelegenen, orange ausgemalten Zimmer, wo die Erscheinung so anhaltend war, dafs ich durch die halb geöffneten Augen bemerken konnte, wie das Blau sich mit dem Carminroth einer Decke, auf welche ich in diesem Zustande blickte, zu einem Dunkel-violett mischte.

§. 99.

Wie nahe das psychologe Seyn diesen Erscheinungen verwandt ist, auch davon läfst sich zu weiterer Forschung noch einiges anführen.

Schon seit vielen Jahren hatte ich wahrgenommen, daſs die Glanzpuncte, welche beym Kerzenlichte an Porcellain, Glas, Metall u. s. w. erscheinen, durch eine gewisse Disposition der Augen, die ich wohl „das Zerstreutsehen“ nannte, sich vergröſsern, mit einem rothen Rande, inwendig blau sich zeigen und im Mittelpuncte deutlich ein Lichtflämmchen darstellen. Freund *S.* den ich im Jahre 1811 darauf aufmerksam machte, wie dieser rothe Rand mit *v. Goethe's* Theorie nicht übereinstimme, indem darnach der Rand vielmehr blau seyn sollte, wuſste darüber keinen Aufschluſs zu geben.

Bey oftmaliger bewuſster Wiederholung dieser Erscheinung fand ich, daſs solche eine Doppel-Erscheinung übers Kreuz sey (35. 37. 60.) und daſs sie sich, nebst der sie bewirkenden Veränderung im Innern des Organs, vorzüglich *beym tiefen Nachdenken ganz von selbst* einstelle.

Hierdurch ohne Unterlaſs zur nähern Untersuchung aufgefordert, fand ich im November 1812 die zweyfache Doppel-Erscheinung und die Methode, sie hervorzubringen (30. *et seqq.*) und ich erkannte, daſs mein Fall derjenige ist, *wo die Augen-Achsen weit hinter den beobachteten Glanzpuncten zusammenfallen* (35. 37.)

Bald befand ich mich im vollständigen Besitz, diese Erscheinung *durch Abstraction*, *durch anhaltendes Denken an abwesende*, *entfernte*, *geistige Vorstellungen willkührlich stärker und schwächer* sowohl an *dunkeln* als *an hellen* Gegenständen vor *Augen zu bringen*, und ich war im Stande, die blutigen Schriftzüge, und die Bluts-Tropfen beym

Würfeln, von denen die Geschichte bedeutender Vorfälle so rührende Erwähnung thut, mir sinnlich zu vergegenwärtigen. Die Tiefe eines bewegten Gemüths kann sich nicht natürlicher als in diesen Legenden verewigen, gleichwie auch der Heiligen-Schein, den die ersten Christen an ihren Heiligen sahen, ein sicheres Zeugniſs der Innigkeit ihres Glaubens und ihrer Anbetung ist.

§. 100.

Damals ahndete ich nicht, in welcher nothwendigen Verbindung dieser Fall mit der Farben-Umkehrung stand, die mir bis dahin überhaupt noch wenig erschienen war. (Denn der Fall der Blendung ist ein ganz anderer.)

Da ereignete es sich im April 1813., als ich eines Morgens im Bette verweilte und, nachdenkend den Blick auf ein grünes Geräth geheftet, dann unbewuſst auf eine weiſse Decke sah, daſs die Gestalt dieses Geräthes ganz deutlich carminroth auf der Decke stand. Sogleich erwachte ich aus meinem Nachdenken, erinnerte mich meines Zustandes, wiederholte ihn, und die Erscheinung trat jedesmal wieder ein, wie solche 47. und 48. beschrieben ist, indem ich bald bemerkte, daſs die dabey im Innern des Organs vorgehende Veränderung dieselbe sey, welche bey der, mir damals schon bekannten (99.) Farben-Erscheinung vor der Vereinigung der Augen-Achsen erfolgt. Die Seele richtet dabey die Achsen der Augen auf einen weit entfernten, kaum mit dem Sinne zu erfassenden, Gegenstand; das in der Nähe Gegenwärtige wird daher abnorm gesehen und die Vitalität des Organs wirkt frey.

Daſs die Alten von Natur weitsichtig und zum Sinnen und Nachdenken geneigt sind, indem gleichsam die Richtung ihres Geistes ebensosehr von der Gegenwart weg in die Ferne gehet, als die Vereinigung ihrer Augen-Achsen, möge für die Einheit des geistigen und körperlichen Lebens ein Zeugniſs geben.

§. 101.

Eine ähnliche Erscheinung am Sinne des Gehörs ist längst bekannt, nicht aber ihr eigentliches Verhältniſs zu dem Sinne.

So wie es *durchaus falsch* ist, zu glauben, daſs man eine gegebene Farbe *scharf ansehen* müsse, um die Umkehrung derselben zu erhalten, *eben so falsch* ist es, daſs man durch *Schärfe des Gehörs* beym Anschlagen eines Tones den *mitklingenden Accord* wahrnehme. Vielmehr muſs die *organische Thätigkeit* des Sinnes *aufgehoben* seyn, um diese wie jene Wahrnehmung zu machen, und dieſs gelingt nicht sicherer als *durch Abstraction, tiefes Nachdenken.*

Einst, da ich kränklich, mit Schwindeln kämpfend, spät eingeschlafen war, erwachte ich um Mitternacht, heftig erschrocken über einen dissonirenden Accord, der dreymal fürchterlich in meine Ohren tönte. Niemand um mich her hatte etwas vernommen; $\frac{1}{4}$ Stunde später hörte ich 4 Schläge der Glocke des Doms, an welchem ich wohnte, (es war 2 Uhr) und erkannte sogleich den Grund-Ton des vor $\frac{1}{4}$ Stunde dreymal gehörten Sextquinten-Accords mit kleiner Sexte. Es hatte $\frac{3}{4}$ auf 2 geschlagen. Den Accord hörte ich aber nicht mehr. Wahrscheinlich hatte der Schwindel meinen Sinn in die Disposition gebracht, den Accord zu hören.

Hiedurch aufmerksam gemacht, versuchte ich nun *durch Abstraction*, eben wie die Farben-Umkehrung, auch das Hören der mitklingenden Töne zu bewirken, und es ist mir gelungen, so daſs, da ich solche sonst mit der gröſsten Anstrengung nicht vernehmen konnte, sie mir jetzt, *bey vollkommener innerer Dispositiou*, leicht und deutlich in die Ohren fallen.

§. 102.

Vielleicht noch höher hinauf, als die erwähnten Erfahrungen deutet die folgende, wo *in der Rückerinnerung eine Farben-Umkehrung statt fand*; von der ich jedoch nur dies Eine Beyspiel anführen kann.

Vor einigen Jahren erhielt einer meiner Freunde ein Portrait aus Dresden, dessen Ankunft auch von mir lange sehnlich erwartet war. Der Anblick desselben überraschte mich; ich konnte mich nicht davon trennen; gerührt begab ich mich hinweg.

Als ich zu Hause kam, muſste ich den Meinigen eine Beschreibung des Bildes geben, wobey man mich aufmerksam machte, daſs der grüne Mantel, mit welchem das Brustbild, nach meiner Erzählung, von unten verhüllt war, gegen das violette Kleid unmöglich eine gute Wirkung thun könne.

Wie erstaunte ich, beym Wiederanschauen des Bildes zu finden, daſs der Mantel nicht grün, sondern purpurroth ist; und doch — obwohl ich vollkommen deutlich weiſs, daſs der Mantel roth ist, selbst heute noch erblicke ich ihn im Geiste nicht anders als grün!

Vorstehender Aufsatz war schon im November 1814 geschrieben, sodann, zur Prüfung, Freunden und Forschern mitgetheilt, und obgleich der Verfasser seit der Zeit neue Bemerkungen gemacht, abweichende Ansichten gewonnen; so bringt man dennoch einen unveränderten Abdruck einsweilen ins Publicum, mit dem Wunsche, durch Theilnahme der Kenner, eine umfassendere Bearbeitung erleichtert und befördert zu sehen.

Ueber die Antiperistasis, einen Begriff der ältern Physik

von

R. L. RUHLAND.

Wenn Wasser- und Sauerstoffgas durch Temperatur-Erhöhung mit einander verbrennen, so condensiren sich dabey diese beiden Gasarten zu einem Körper, welcher weit dichter als sie selbst ist. Man sollte aber gerade das Gegentheil hievon erwarten, da die Wärme nach allen unsern Erfahrungen die Körper vielmehr ausdehnt, und auch in dem vorliegenden Falle diese beiden Gasarten durch einen geringern Wärmegrad expandirt werden, und erst bey einem gröſseren sich zu Wasser condensiren. *Monge* ist zuerst auf diesen Widerspruch aufmerksam geworden, und sucht ihn dadurch zu heben, daſs er ihn auf einen andern bekannten Versuch *Biots* zurückführt, nach welchem Wasser- und Sauerstoffgas in der Compressionspumpe miteinander Wasser geben. Er nimmt dem zu Folge an, daſs der durch den Wärmestoff dilatirte Theil des Gasgemenges zugleich den nächstliegenden Theil desselben, der noch nicht diese höhere Temperatur angenommen hat, comprimire, und die Wasserproduction

somit Effect der Zusammenpressung sey. Allein, wenn auch diese Erklärung für den vorliegenden Fall nicht gerade widerlegt werden kann, so zeigt sie sich doch sogleich als ungenügend, so wie man sie auf andere analoge Fälle auszudehnen versucht, welche, wenn sie die richtige wäre, sie nothwendig zugleich mit erläutern müſste. So wie nämlich in dem benannten Falle geringere Wärme die beiden Gase expandirt, während gröſsere dieselben zur Contraction bestimmt, so bewirkt auch dieselbe Wärme, in einem geringern Grade angewendet, die Oxydation des Quecksilbers, Bleys und einiger andern Metalle, während in höherem Grade sie dieselben desoxydirt. Und noch viel allgemeiner sind dann die Fälle, wo die Wärme an verschiedenen Körpern bald die Oxydation, bald die Desoxydation befördert.

Was hier von der Wärme gesagt ist, läſst sich eben so von den andern allgemein verbreiteten Agentien nachweisen. Derselbe galvanische Strom, welcher das Wasser in seine beiden Bestandtheile auseinander gehen macht, verbindet auch das daraus entstandene Wasser- und Sauerstoffgas wieder zu Wasser, sobald er dasselbe als Funken durchgeht; und der elektrische Funken, welcher die Salpetersäure in Azot und Sauerstoff scheidet, vereinigt diese beiden Bestandtheile, wenn er sie als Gas trifft, wieder zu Salpetersäure; so wie auch die Kohlensäure nach *Henrys* und Anderer Versuchen durch Stunden hindurch fortgesetztes Elektrisiren in Kohlenoxyd- und Sauerstoffgas auseinandergeht, welche sich dann wieder, so wie man den Funken durchschlagen läſst, zu Kohlensäure verbinden.

Eben so wissen wir von dem Lichte, wenn wir von ihm auch nicht nachzuweisen vermögen, daſs es an demselben Körper entgegengesetzte Zustände hervorrufe, weil es, in verschiedenen Graden von Intensität angewendet, dann auch zugleich durch Temperatur-Erhöhung wirkt, doch wenigstens so viel, daſs es an verschiedenen Körpern entgegengesetzte Zustände erzeugt, während es z. B. manche Metalloxyde desoxydirt, es auf der andern Seite die Oxydation der ätherischen und fetten Oele, des dippelschen Oels, des Guaiaks, der Extractiv- und Gerbestoffigen Körper befördert, und, während es lebende Körper dunkler färbt, es todte umgekehrt bleicht, und ihrer Farbe beraubt.

Wie aber in diesen Fällen eine schwächere Einwirkung eines s. g. imponderablen Fluidums gerade das Gegentheil von demjenigen in einem Körper hervorbringt, was eine stärkere thut, und was dann seine eigentliche Wirkung ist, eben so wirken auch ponderable Körper aufeinander, indem nämlich nicht immer von zwey basischen Körpern, welche sich mit einander mischen, der eine den andern in seiner Brennbarkeit herabsetzt, wie dieses bey galvanischen Verhältnissen der Fall ist, sondern vielmehr, wenn sie beide in der elektrochemischen Reihe nur nicht zu weit auseinander stehen, sie vielmehr gegenseitig sich in ihrer Brennbarkeit erhöhen, ebendadurch, daſs einer den andern darin herabzusetzen, einer auf Kosten des andern sich zu oxydiren sucht.

So zeigt sich, um bey solchen Erscheinungen anzufangen, welche eine Erhöhung der Brennbarkeit des + Pols der Mischung beweisen, dadurch, daſs ein zweyter Körper von geringerer Brennbar-

keit mit demselben verbunden wird, ohne dafs darum die Verbrennung auf Kosten des letztern statt fände, die Oxydabilität des Bleys und einiger andern Metalle durch ihre Amalgamirung mit Quecksilber so aufserordentlich erhöhet, dafs, während dieselben für sich ohne Temperatur-Erhöhung mit Sauerstoff keine merkliche Verbindung eingehen, sie in dieser Verbindung bekanntlich als eudiometrische Substanzen gebraucht werden können. In einem darüber angestellten Versuche überzeugte ich mich, dafs die Oxydirung des Bleys dabey dieselbe ist, wenn ich auch die Luft, in welcher das Amalgam geschüttelt wurde, vorher künstlich getrocknet hatte, und das Bley oxydirte sich in diesem Falle aus dem Quecksilber heraus, ohne dafs ich nachher merkliche Spuren von entstandenem Quecksilberoxyde auffinden konnte.

Eben so zeigen, wie aus den vortrefflichen Untersuchungen *) unsers verewigten *Gehlen* hervorgeht, einzeln geschmelzte Metalle nie das geringste Leuchten; dagegen tritt sogleich Phosphorescenz ein, so wie zwey Metalle von etwas beträchtlicher Differenz mit einander erhitzt werden: und dafs dieselbe dem + sich verhaltenden Körper zukomme, geht daraus hervor, dafs diese Erscheinung auch dann, und dann sogar vorzüglich statt hat, wenn, wie bey Legirung von Arsenik mit Platin, nur das eine Metall schmelzbar ist, das dann im Augenblick seiner Verbindung mit dem letztern ein blitzähnliches Leuchten wahrnehmen läfst.

---

*) Diese Versuche werden nächstens in diesem Journale mitgetheilt werden. R.

Es haben diese Fälle offenbar die gröfste Analogie mit demjenigen Leuchten, welches bey der Vereinigung des Schwefels mit einigen Metallen statt hat, auch, wenn aller Luftzutritt ausgeschlossen ist. Der Schwefel verhält sich aber nach *Davy's* berichtigenden Versuchen gegen alle Metalle + elektrisch, auch bemerkt man die leuchtenden Erscheinungen in demselben Augenblicke, in welchem er zu schmelzen anfängt, und sich mit dem Metalle verbindet.

Die Stelle des Metalls von geringerer Oxydabilität vertreten die Säuren noch ausgezeichneter, da Metalle und Säuren auch in der elektrischen Reihe weiter auseinander liegen. Wird daher Bley oder ein ähnliches Metall in Essigsäure gebracht, so oxydirt es sich, bey Zutritt der Luft, mit ihr weit schneller, als mit Wasser, obgleich die Säure dabey nicht die geringste Veränderung erleidet. Wird aber statt dieser eine andere concentrirte Säure genommen, welche sich noch weniger basisch verhält, so wird dann das Metall so aufserordentlich in seiner Oxydabilität erhöhet, dafs es diese selbst zerlegt*).

*) Man hat solche Verbrennungen von Körpern in Säuren davon ableiten wollen, dafs letztere den Sauerstoff in einem condensirteren Zustande als die atmosphärische Luft enthalten, allein theils würde dieses wieder dadurch compensirt, dafs der Sauerstoff in der Säure an eine Basis gebunden ist, welche ihn mit mehr oder weniger Kraft zurückhält, was z. B. bey Verbrennung eines Metalles in reinem Sauerstoffgase nicht der Fall ist, theils würde ein solcher condensirterer Sauerstoff wohl den schnellern Fortgang einer einmal angefangenen Ver-

Wie außerordentlich die Brennbarkeit des Schwefels und Phosphors durch die Verbindung mit Alkalien und Erden steige, ist bekannt. Schwefel und Kali gehen für sich ohne Temperatur-Erhöhung nicht die geringste Verbindung mit dem Sauerstoffgas der Luft ein, während die Mischung aus diesen Substanzen bekanntlich so außerordentlich verbrennlich ist. Derselbe Fall ist es mit Phosphor und Schwefel, deren Brennbarkeit durch Mischung zunimmt.

---

brennung, aber nie begreiflich machen, warum selbst solche Metalle mit Säuren leicht sich oxydiren, welche weit entfernt sind, es in reinem Sauerstoffgase zu thun.

Ist dagegen die Säure verdünnt, so daß nur ihr Wasser zerlegt wird, z. B. bey Zink in verdünnter Schwefelsäure, so ist das Verhältniß ein rein galvanisches, indem die Säure die Stelle des Metalls vertritt, durch welche der Wasserstoff des Wassers angezogen wird, während der Sauerstoff, wie bey jeder andern galvanischen Verbindung, an den Zink, als den positiven Pol übergeht.

In solchen elektrischen Verhältnissen scheint es mir, daß auch weit mehr, als in größerer Condensation der Grund gesucht werden müsse, warum manche Zusammensetzungen, z. B. diejenige des Ammoniaks nur *in statu nascenti* vorkommen. Die verschiedenen Bestandtheile der Mischung stehen zu dieser Zeit in einer solchen elektrischen Spannung gegen einander, wie sie nicht haben, wenn man z. B. die das Ammoniak bildenden Gasarten mengt, und etwa auch den elektrischen Funken durchschlagen läßt. *R.*

Selbst bloſse Mengung ist in manchen Fällen hinreichend, die Brennbarkeit eines Körpers zu erhöhen; dieses zeigen *Bemmelens* *) Beobachtungen, nach welchen Phosphor in verdünnter Luft nur dann sich entzündet, wenn er mit einem Harze oder Schwefel in Berührung gebracht wird.

In manchen Fällen geht selbst ein Körper durch eine solche Verbindung in einen Säure-Zustand über, wozu er ohne Temperatur-Erhöhung allein nie gelangt seyn würde. So ist es eine häufig wiederholte Beobachtung, daſs Alkohol, in welchem ätzendes Kali aufgelöst ist, sich nach längerer Zeit in Essig- und Kohlensäure umbildet, und halbkohlensaures Kali im Residuum zurückläſst.

In den angeführten Beobachtungen ist es somit immer der + sich verhaltende Körper, welcher in seiner Oxydabilität erhöhet wird, während der — sich verhaltende keine Veränderung erleidet, und seine ganze Wirksamkeit sich darauf beschränkt, die Thätigkeit des positiven durch seinen Gegensatz gegen ihn zu erhöhen. Man könnte Verhältnisse dieser Art, wie es von Manchen auch geschehen ist, den galvanischen anreihen wollen, da auch in diesen die Thätigkeit des positiven Poles durch die Verbindung vergröſsert wird. Allein, wenn sie schon darum sich nicht für diese Klasse eignen, weil bey mehrern (wie bey Oxydirung des Bleys in trockener Luft,) diese Wirkung statt hat, ohne daſs die geringste Wasserzersetzung dabey vorkäme, die wir uns doch sonst als bedingend für den Galvanismus denken, so ist auch auf der andern

*) N. a. J. d. Ch. II. S. 256.

Seite die Erhöhung der Brennbarkeit eines Körpers durch einen andern bloſs vermittelst seiner Verbindung ohne Zwischenmittel, wo somit beide Körper sich mischen, und daher die entgegengesetzten elektrischen Zustände, so wie sie entstehen, auch sich sogleich wieder ausgleichen, und in Indifferenz übergehen müſsten, nichts nach vom Galvanismus hergenommenen Gesetzen erklärbar. Noch mehr tritt aber der Unterschied durch die folgenden Fälle hervor, in welchen der — Körper auf eine höhere Oxydationsstufe durch seine Verbindung mit einem + sich verhaltenden Körper übergeht, während der + sich verhaltende ruht.

Es gehört dahin die Erhöhung der Oxydabilität mehrerer Metalle, wenn sie mit reinen Alkalien zusammenkommen, da diese nach *Kortums*, *Davy's* und *Pfaffs* Versuchen zu allen Metallen wenigstens im Anfange des Processes sich positiv verhalten. — So oxydirt krystallisches Aetzkali in einem eisernen Kessel geschmelzt, das Eisen auſserordentlich stark, und bey der nachherigen Auflösung des Aetzkali setzt sich eine groſse Menge rothes Eisenoxyd ab. Selbst ohne alle Temperatur-Erhöhung oxydirt sich bey Luftzutritt Eisen in Kalilauge schneller als im Wasser. Eben so geht ein Theil des Zinnoxyduls, welches mit Aetzkalilauge übergossen wird, in Zinnoxyd auf Kosten eines andern Theils über, der sich reducirt. Selbst solche Metalle, welche durch Wasser und Luft keine Veränderung erleiden, wie Platin, Iridium, oder vollends das Osmium, welches nicht einmal die stärksten Säuren zu oxydiren vermögen, werden durch Hülfe des Kali oxydirt, in Fällen, wo, wie bey bloſsem Kochen der Kalilauge im Pla-

tintiegel, kein Kaliperoxyd entsteht, das durch eigne Reduction die Oxydation des Platins befördern könnte.

So wie überhaupt bey dem Galvanismus die Thätigkeit des + Metalls um so gröſser ist, je weiter das — Metall in der elektrischen Spannungsreihe von ihm abliegt, so wird auch der negative Körper in diesen Verbindungen um so thätiger und brennbarer, je weiter bis auf einen gewissen Punct der positive von ihm absteht; auf diese Art erklärt es sich, warum das durch kaustische Alkalien gefällte Manganoxyd im Augenblicke der Fällung eine gröſsere Menge Sauerstoff absorbirt, was das durch kohlensäure gefällte nicht thut.

Mit Ammoniak verhalten sich die Metalle eben so, Kupfer oxydirt sich bekanntlich bey Luftzutritt mit ihm schnell, mit reinem Wasser nicht.

Eben so verhalten sich die Oele zu den Metallen + elektrisch, und doch befördern sie die Oxydirung des mit ihnen und mit atmosphärischer Luft zugleich in Berührung kommenden Kupfers und Bleys ausnehmend, und ähnliche Wirkung hat der Alkohol auf Zink.

Derselbe Fall ist es mit der unvollkommenen Schwefelsäure, welche weit schneller Sauerstoff aus der Luft absorbirt, wenn sie an eine Base gebunden, als wenn sie für sich in Wasser aufgelöst ist, wie dieses sich vorzüglich auffallend am schweflichtsauren Ammoniak zeigt.

Am sprechendsten sind aber für diese gegenseitige Erhöhung der Körper in ihrer Combustibilität

diejenigen Fälle, wo sich beide zugleich auf höhere Oxydationsstufen erheben.

Hieher fällt die Veränderung, welche der s. g. künstliche Vulkan, und auch die natürlichen Schwefelkiefse an der Luft erleiden. Während nemlich das Eisen in dieser Verbindung und zwar, wie man von dem künstlichen Vulkan weifs, weit schneller als für sich, sich oxydirt, thut es zugleich auch der Schwefel, der es für sich allein nicht gethan haben würde, und es entseht schwefelsaures Eisen.

Derselbe Fall ist es mit einer Mischung von gleichen Theilen Phosphor und Schwefel, welche, einige Monate hindurch in mittlerer Temperatur an der Luft stehend, eine Mischung von phosphorichter Säure, Phosphorsäure und eben auch, obgleich in geringerer Menge, Schwefelsäure bilden.

Noch merkwürdiger ist in dieser Hinsicht aber die Entstehung des Bleiweifses durch die Essigsäure. Während nämlich das Bley, durch seinen Gegensatz gegen die Essigsäure in seiner Oxydabilität erhöhet, sich oxydirt, geht auch die Essigsäure in Kohlensäure über. Die letztere ist aber eine oxydirtere Säure als die Essigsäure, denn diese ist noch weiterer Oxydation fähig, und selbst verbrennlich; auch dauert diese Steigerung der Oxydabilität der Essigsäure selbst dann noch fort, wenn die Oxydation des Bleys schon bis auf einen gewissen Punct vollendet ist; denn, wenn man fein lävigirte Bleyglätte mit einer Auflösung von essigsaurem Bley siedet, so löst diese einen Antheil von ersterm auf, das basische essigsaure Bley bildend, ein Theil der Essigsäure aber, in seiner Spannung durch die Basis

erhöhet, oxydirt sich zu Kohlensäure, und bildet kohlensaures Bley.

In manchen Fällen ändert sich sogar das elektrische Verhältniſs der beiden auf einander wirkenden Körper während des Processes selbst um; so geht nach *Pfaff's* Versuchen die elektrische Spannung des Eisens, welche gegen kohlensaure Alkalien sogleich vom Anfange des Processes + ist, mit den ätzenden Alkalien aus — in + nach einiger Zeit über.

Solche Verhältnisse, denen jeder Chemiker noch leicht wird analoge beyfügen können, entsprechen somit dem Vorgange, wie wir ihn in der galvanischen Kette zu sehen gewohnt sind, nicht; allein bey der groſsen Verwicklung und vielfachen Zusammenwirkung, welche fast jedes auf den ersten Blick scheinbar noch so einfache chemische Verhältniſs gewöhnlich zeigt, wenn es sorgfältiger untersucht wird, ist vor allem die Frage, ob dieselben nicht unter eine andere, in der Chemie bereits angenommene Kategorie zu bringen sind.

So legt man den Grund, warum zwey in eine Mischung zusammengehende Körper in derselben andere Eigenschaften haben, als vor ihrer Vereinigung, häufig darein, daſs eine Mischung ein neuer Körper sey, in welcher die bisher einander entgegengesetzten Bestandtheile zur Ruhe gekommen seyen, so daſs man also kein Recht habe, von den Eigenschaften ihrer Elemente vor der Mischung auf diejenigen der letztern zu schlieſsen. Allein, davon abgesehen, daſs auf diese Art der Knoten entzwey geschnitten, statt gelöst wird, so scheint auch die Ansicht, die Bestandtheile in der Mischung sich als

zur Ruhe gekommen zu denken, nicht ganz richtig, denn vielmehr geht aus allen Erfahrungen hervor, daſs eine Mischung nur so lange besteht, als ihre Bestandtheile dasjenige noch nicht erreicht haben, was sie durch dieselbe zu erreichen suchen. So sucht, um ein Beispiel zu geben, das Eisen in seiner Verbindung mit der Schwefelsäure nicht die Vereinigung mit dieser als solcher, sondern mit ihrem Sauerstoffgas, letztere kommt ihm nur nebenher, es erhällt sich daher die Mischung auch nur so lange, als es dem Eisen nicht gelingt, den Sauerstoff, welchen es sucht, aufzunehmen. So wie es sich dagegen, es sey nun aus der Luft oder durch Zerlegung der Säure, damit zu sättigen vermag, so fällt es auch sogleich aus der Säure nieder; die Mischung löst sich, weil der Grund, der sie bisher erhielt, nun weggefallen ist. Derselbe Fall ist es mit der Auflösung mancher Metalle in Salpetersäure, welche sich nur so lange erhält, als es denselben nicht gelingt sich völlig daraus zu oxydiren, worauf sie sogleich in derselben unauflöſslich werden. Satt daſs somit die höhere Oxydabilität zweier Körper, wenn sie sich mischen, durch den alle weitere Untersuchung abschneidenden Satz, daſs eben ein Gemische neue Eigenschaften habe, erklärt würde, sind vielmehr die neuen Eigenschaften, welche zwey Körper durch ihre Mischung annehmen, von der Oxydationsspannung abzuleiten, in welche sie dadurch gegen einander treten.

Für einzelne der oben angeführten Fälle hat man, in der Ueberzeugung, daſs hier keine galvanischen Verhältnisse statt haben, die Erklärung gelten zu

machen gesucht, dafs *affinitas praedisponens* wirke; allein davon abgesehen, dafs man zu dieser Erklärungsweise, die gezwungen genug ist, so dafs sie von manchen Chemikern ganz geläugnet wird, nur in der Noth seine Zuflucht nahm, weil man manche Erscheinungen nicht anders zu erklären vermochte, so giebt es eine Menge anderer, die gar nicht dadurch begreiflich zu machen sind, während doch die Aehnlickkeit aller untereinander so grofs ist, dafs *ein* Erklärungsgrund für alle aufgefunden werden mufs. Eher noch könnte man versucht seyn, die prädisponirende Verwandschaft, als einen ohnehin noch äufserst dunkeln Begriff umgekehrt aus den allgemeinen Erscheinungen der Erhöhung der Brennbarkeit eines Körpers durch seine Verbindung mit einem minder brennbaren abzuleiten, und namentlich wäre einer der am gewöhnlichsten für prädisponirende Verwandschaft angeführten Fälle, nehmlich das Hervortreten der Kohle in den Oelen, dem Zucker, Alkohol u. s. w., wenn sie mit Schwefelsäure in Verbindung gesetzt werden, sehr gut durch die Annahme erklärbar, dafs durch diese Verbindung jene basisch sich gegen die Säure verhaltenden Körper inflammabler würden; und es würden diese Fälle ebenso eine Steigerung des positiven Poles beweisen, wie die bey der Salpeterfabrikation gemachte Beobachtung, dafs durch vorhandenes Kali die Salpetersäurebildung befördert werde, sehr gut darin ihre Erklärung fände, dafs hier durch den Gegensatz gegen den positiven Pol die Oxydabilität des negativen erhöhet würde, somit, wenn einmal eine auch noch so geringe Menge Stickstoffoxyd, auf welchem Grade es sey, sich gebildet

haben würde, die Säurebildung dann rascher vor sich gehen müfste.

Am wenigsten ist wohl aber eine solche Zunahme der Verbrennlichkeit durch Mischung blos von der die letztere begleitenden Kohäsionsverminderung abzuleiten, wie es *Berthollet* in seiner Statik für das Schwefelkali und einige analoge Mischungen thut, denn es giebt eine Menge Mischungen, deren Verbrennlichkeit zunimmt, ohne dafs die Kohäsion sich zugleich verminderte; ich erinnere nur an den bekannten Fall, dafs Blei und Zinn sich weit schneller oxydiren, wenn sie zusammen, als wenn sie einzeln geschmelzt werden, so wie in dem oben angeführten Falle die blofse Mengung von Phosphor und Harz schon die Brennbarkeit abändert.

Noch könnte man vielleicht auch, um alle Erklärungsweisen zu erschöpfen, versucht seyn, während man die Zunahme der Brennbarkeit des einen, oxydablern Bestandtheiles einer Mischung von einem galvanischen Verhältnisse ableiten würde, solche Fälle, in denen auch die Oxydabilität des — Pols mit dem + Pole zugleich steigt, z. B. in der Bildung des schwefelsauren Eisens aus verwitternden Schwefelkiesen einer Uebertragung des Sauerstoffgas zuzuschreiben, so dafs, während das Eisen zuerst dasselbe aus der Luft anzieht, dieses nun es wieder an den Schwefel abgeben würde, welcher sich, da sich auf diese Art dieses Gas in einem condensirtem Zustande befindet, leichter damit verbinden und in Säure übergehen könnte. Allein, wie wenig auch diese Erklärung auf die vorliegenden Fälle angewendet werden kann, sieht man daraus, dafs dann auch der Schwefel sich säuren müfste, wenn

er mit schon gebildeten Metalloxyden in Verbindung gebracht würde, was selbst bey gelinde erhöheter Temperatur nicht der Fall ist. Dann giebt es außerdem eine Menge Fälle, die auf diese Art ganz unerklärbar sind, wohin alle diejenigen gehören, bei welchen Wärme, Licht oder electrisches Fluidum als der eine Pol eintreten, so wie andere Erscheinungen, bey welchen der + Pol keiner Desoxydirung fähig ist, so mit auch an den — Pol kein Sauerstoffgas abtreten kann, wohin die schnellere Oxydirung des Eisens und Zinks in Berührung mit Kali, des Kupfers mit Ammoniak, des Alkohols mit Zink u. s. w. gehören.

Wenn somit die für solche Erscheinungen in Physik und Chemie angewendeten Erklärungs-Methoden nicht ausreichen, so ist man wohl berechtigt und selbst genöthigt, eine neue zu versuchen. Es scheint mir aber die heutige Physik bei Aufstellung aller Gesetze für die gegenseitige Einwirkung der Körper darin einen Fehler zu begehen, daſs immer nur auf das einwirkende Agens, und nie auf den Körper, auf welchen gewirkt wird, immer nur auf Action, nie auf Reaction Rücksicht genommen wird, auf welche Art es dann freilich unbegreiflich ist, einzusehen, wie eine und dieselbe Einwirkung, je nachdem sie verschieden stark ist, in einem und demselben Körper einen, und dann auch wieder den, diesem entgegengesetzten Zustand hervorrufen, und ebenso, wie in verschiedenen Körpern dieselbe Action ganz verschiedene, und einander entgegengesetzte Zustände erzeugen könne.

Dagegegen glaube ich, hat die ältere Physik in ihrer Lehre von der *Antiperistasis* ein Gesetz

aufgestellt, durch welches sie sich dem in der Physiologie längst aufgenommenen Gesetze von Action und Reaction sehr annäherte, und welches nur eines allgemeinern Ausdrucks bedarf, um allgemein gültig zu seyn. Die ältern Physiker, ohnehin immer mehr ihre Aufmerksamkeit auf die Verhältnisse der organischen Körper zu einander, als auf dasjenige der unorganischen Körper unter sich richtend, gingen nehmlich dabey von der Beobachtung aus, dafs, wenn ein organischer Körper an irgend einer Stelle von einem beträchtlich kalten Körper berührt wird, in dieser Stelle nicht Kälte, sondern, wenn die Berührung nur nicht zu lange Zeit fortgesetzt wird, vielmehr ihr Gegentheil, Entzündung entsteht, und folgerten aus dieser und ähnlichen Erscheinungen an organischen Körpern, dafs, wenn ein Körper seinem Contrarium ausgesetzt werde, er dadurch in der einmal angenommenen Richtung seiner Thätigkeit nicht gerade immer geschwächt, sondern, wenn nur Wirkung und Gegenwirkung innerhalb gewisser, von der Energie der Körper abhängiger Gränzen bleiben, vielmehr durch den Gegensatz noch erhöhet werde.

Wir können diesen Satz allgemeiner, und mehr in Anwendung auf chemische Beziehungen auch so stellen: wenn von zwey, mit einander in Berührung kommenden Körpern der eine Körper, oder, was hier gleich gilt, statt dessen ein sogenanntes unwägbares Fluidum in dem zweyten eine gewisse Wirkung erzeugen will, welche der Thätigkeit des letztern entgegen ist, so wird dieser entgegen zu wirken suchen, und, wenn seine Reaction hinreichend ist, so wird derselbe in seiner eigenthüm-

lichen Richtung, durch den Gegensatz aufgereizt, nur mit um so gröſserer Tension fortschreiten, so daſs gerade das Gegentheil der beabsichtigten Wirkung erfolgt, die erst dann eintritt, wenn die Action des fremden einwirkenden Körpers so stark ist, daſs sie die Reaction desjenigen, auf welchen eingewirkt wird, unterdrückt; oder, wenn sich das Verhältniſs dahin abänderte, daſs zwey Körper miteinander in Conflict kommen, welche beide Anziehung zu einem dritten, z. B. zwey oxydirbare Körper zum Sauerstoffgas der Luft haben, so wird nicht immer, wie nach den vom Galvanismus entlehnten Gesetzen zu erwarten wäre, einer den andern in seiner Oxydabilität unterdrücken, sondern, wenn der Unterschied zwischen der Intensität beider nicht sehr groſs ist, so wird vielmehr einer den andern in seiner Oxydabilität steigern, eben dadurch daſs er ihn darin zu unterdrücken, und auf seine Kosten sich zu oxydiren sucht; beide werden somit sich gegenseitig zu einem Grade von chemischer Thätigkeit erheben, zu welchem jeder allein sich nicht erhoben haben würde.

Dieses Verhältniſs muſs somit wesentlich von dem *galvanischen* gesondert werden. In letzterm unterdrückt ein Körper den andern in seiner Thätigkeit; von zwey Metallen, von welchen jedes für sich sich oxydiren würde, wird, wenn sie galvanisch verbunden sind, das eine von schwächerer chemischer Energie durch das stärkere gehindert, sich zu oxydiren, oder auch selbst genöthigt, gerade den entgegengesetzten Gang zu gehen, welchen es für sich allein gegangen seyn würde, sich somit zu

desoxydiren und sogar zu hydrogeniren, daher auch der Galvanismus um so wirksamer sich zeigt, je gröfser die Differenz der Oxydabilität der beiden dazu angewendeten Metalle ist. Bey der *Antiperistasis* dagegen sucht zwar auch ein Körper den andern in seiner chemischen Thätigkeit, somit, um mich noch ferner des angewendeten Beispieles zu bedienen, in seiner Oxydabilität zu unterdrücken, und sich auf dessen Kosten in seiner eigenen zu erheben, wodurch, wenn dieses gelänge, das Verhältnifs zum galvanischen würde; allein, weil in diesem Falle der Unterschied der chemischen Thätigkeit in den beiden Körpern nicht grofs genug ist, so wirkt dieser zweyte Körper mit ungefähr derselben Kraft wieder entgegen, mit welcher auf ihn gewirkt wird, und so oxydirt sich dann auch dieser nur um so mehr. Wenn somit, um diese beiden Verhältnifse an bekannte electrische zu halten, bey dem galvanischen die beiden Körper sich ungleichnamig zu einander verhalten, so sind sie in der Antiperistasis vielmehr gleichnamig, ihre Richtung ist dieselbe, und nur ein Unterschied in der Energie, mit welcher sie wirken.

Nur scheinbar ist die Ausnahme solcher Fälle, wo von zwey miteinander in Verhältnifs kommenden Körpern nur der eine, oxydablere, in seiner Brennbarkeit erhöhet wird, während der andere zu ruhen scheint, und dann nur als Reizmittel auf den erstern wirkt. Es geschieht dieses dann, wenn der eine der Bestandtheile entweder schon oxydirt ist, oder durch den Procefs nicht hinreichend aufgeregt wird, um sich auf eine höhere Oxydations-

stufe zu erheben, obgleich er dabey nicht unthätig ist. Man hat, im Gefühle, daſs hier kein wahrer Galvanismus statt finde, solche Fälle in Deutschland, denn im Auslande scheint man diese so wichtigen Unterschiede noch gar nicht aufgefaſst zu haben, unter dem Namen der „offenen galvanischen Säule“ von dem Galvanismus stillschweigend gesondert, allein ich habe schon oben bemerkt, wie wenig auch solche Fälle, wo der + Pol durch die Verbindung in einer Mischung oxydabler wird, für galvanische angesehen werden können.

Durch die auſserordentlichen Fortschritte der Chemie in neuerer Zeit ist es wol auſser Zweifel gesetzt, daſs auf Verbrennung im weitern Sinne, worunter nicht bloſs die Verbindung mit Sauerstoffgas, sondern die Abnahme der Brennbarkeit eines Körpers durch Verbindung mit einem andern von geringerer Brennbarkeit im allgemeinen verstanden wird, alle *chemische Bewegung* zurückkomme, allein die phlogistische, wie die antiphlogistische Chemie, haben darin geirrt, daſs sie sich nur an den sich oxydirenden Körper allein hielten, ohne zugleich auch die Veränderungen zu betrachten, welche er durch seine Verbindung mit andern erleidet. So kam es dann, daſs diese beiden Systeme die Verbrennlichkeit eines jeden Körpers als eine ihm eigenthümliche, unter allen Verhältnissen sich gleichbleibende Quantität angesehen haben, welche somit in jeder Verbindung in Beziehung auf einen dritten Körper, mit welchem die Verbrennung geschehen soll, z. B. dem Sauerstoffgas dieselbe bleibe, und sich daher auch für die verschiedensten Fälle durch gleiche Zahlen bestimmen lasse.

Der Galvanismus, von welchem man das s. g. elektrochemische System als eine blofs folgerechte Erweiterung und Ausdehnung ansehen kann, da er darauf führen mufste, hob diese Einseitigkeit, da er umgekehrt lehrte, dafs die Brennbarkeit eines Körpers nichts standhaftes, sondern in so hohem Grade von dem Verhältnifs abhängig sey, in welchem sich derselbe zu andern befinde, dafs sich dadurch die Oxydabilität aller Körper sogar gänzlich umkehren lasse, und somit veränderlich sey. Allein, so richtig auch dieses Gesetz ist, so scheint es mir auf der andern Seite darin zu sehr generalisirt worden zu seyn, dafs man annahm, dafs, wo nur zwey Körper in chemisches Verhältnifs treten, der eine eben so viel in seiner Brennbarkeit zurückgehe, als der andere darin steige, der eine somit um eben so viel sich desoxydire, als der andere sich oxydire.

Durch die oben angeführten Fälle glaube ich dagegen dargethan zu haben, dafs sehr viele Erscheinungen unter galvanische Gesetze gebracht worden sind, welche sich ihrem Wesen nach davon gänzlich unterscheiden, und dafs überhaupt nur dann galvanische Gesetze eintreten, wenn die beiden aufeinander wirkenden Körper in ihrer Brennbarkeit beträchtlich auseinander stehen; während, wenn dieselben in der elektrischen Spannungsreihe sich einander mehr nähern, sie vielmehr gegenseitig sich in ihrer Brennbarkeit erhöhen *). Jeder Chemiker wird mit Leich-

*) Darin liegt wol auch der Grund, warum manche Agentien an manchen Körpern, auch organischen, Veränderungen bewirken, welche es in andern nicht thun;

tigkeit den angegebenen Fällen ähnliche beyzufügen wissen, und, wenn man die Untersuchung auf die mehr zusammengesetzten Mischungen, namentlich die so äufserst zahlreiche Klasse der Pyrophore aus dem organischen Reiche ausdehnen wird, so wird man sich, wie ich glaube, überzeugen, dafs das Gesetz, welches ich hier zu entwickeln gesucht habe, nicht weniger Fälle als das galvanische selbst in sich begreift.

Ich behalte mir vor, diesen Gegenstand in der Folge noch von einer andern Seite wieder aufzunehmen. So wie nämlich in den angeführten Fällen Action des einwirkenden Körpers und Reaction desjenigen, auf welchen gewirkt wird, *gleichzeitig* sind, so giebt es andere Beobachtungen, welche dafür sprechen, dafs bey zwey aufeinander wirkenden Körpern anfangs, so lange die Action eines B noch schwach ist, die Reaction des A sich am deutlichsten zeigt, so wie aber die Action des B zunimmt, die durch die Reaction des A erzeugten Erscheinungen minder merklich werden, während

---

weil es nämlich an der gehörigen Reaction auf die einwirkende Potenz fehlt. So erhitzt sich ein durchsichtiger Körper am Sonnenlichte nicht, weil er es durch sich hindurchgehen läfst, derselbe nicht darauf reagirt; eben so wird wol aus demselben Grunde dieselbe Krankheit bald durch Elektricität geheilt, bald nicht; die einen Körper sind für die Einflüsse des thierischen Magnetismus empfänglich, andere nicht u. s. w. In solchen Fällen ist man dann immer bereit, wenn die erwartete Wirkung nicht eintritt, den Grund davon in die Unwirksamkeit des einwirkenden Mittels zu setzen.

diese nun wieder mehr hervortreten, so bald die Action des B sich wieder vermindert. Ich glaube, dafs dadurch die von allen sorgfältigen Aerzten erkannte, scheinbar entgegengesetzte Wirkung der Arzneymittel in verschiedenen Zeiten, so wie eine grofse Anzahl anderer dunkler, und bisher unerklärter Erscheinungen der Physik und Physiologie Licht erhalten.

Ueber Absorption der atmosphärischen Luft durch flüssige Körper.

Von

R. L. RUHLAND.

Der erste, welcher Versuche über Absorption der atmosphärischen Luft durch Wasser angestellt hat, ist *Priestley*. Nach seinen Versuchen wird die atmosphärische Luft durch langes Schütteln mit Wasser so sehr verschlimmert, dafs ein Licht darin auslöscht. *Bergers* *) Versuche bestätigen dieses. Gewöhnliches Brunnenwasser hat diesem zufolge das Vermögen, der lange Zeit über ihm stehenden, oder sonst in mehrfachen Contact mit ihm gebrachten atmosphärischen Luft den Sauerstoff zu entziehen, während es auf das Stickgas derselben keine Wirkung hat. Dagegen wird nach *de Marty's* **) Versuchen von atmosphärischer Luft, welche mit Wasser geschüttelt wird, immer auch eine gewisse Menge Stickgas absorbirt, was aber bald sein Maximum erreicht, während die Absorption des Sauerstoffgas durch Wasser keine Gränze zu haben scheint.

*) *Journ. de Phys. T.* LVII. *S.* 5. (1803.)

**) *Ann. de Chim.* 1807. *S.* 271.

Wichtiger noch ist aber die Untersuchung, wie weit diese absorbirende Kraft des Wassers durch Temperatur, fremde Beymischungen und andere Einflüsse bestimmt werde, und somit veränderlich sey, und namentlich, ob dabey die Quantität der absorbirten Luft immer in demselben Verhältnisse zu ihrer chemischen Veränderung stehe, da dieses für alle Versuche, bey welchen man mit Gasarten und Wasser zu thun hat, Einfluſs auf die Genauigkeit der Resultate haben muſs.

Da hierüber noch keine Untersuchungen vorhanden sind, so habe ich mich daher zuerst bemüht, alle diejenigen Einflüsse zu bestimmen, welche die *Gröſse* des Absorptions-Vermögens des Wassers zu modificiren vermögen. Dahin gehört die

Temperatur. Brunnenwasser von 0 R. wurde in einem gut verstöpselten Fläschchen, welches das zehnfache des Luft-Volums hielt, 10 Minuten mit 100 Theilen atmosphärischer Luft geschüttelt, es absorbirte davon 0,04

Gleiches Wasser von + 7 R., ebensolange mit 100 Th. atmosphärischer Luft. 0,03

— — von + 15 R. bey welcher das Wasser seine Luft an hineingestellte Körper abzusetzen anfängt, vermehrte das Luft-Volum um . 0,05

— — von 30 R. gab Vermehrung 0,07

— — — 45 R. gab Vermehrung 0,09

— — — 60 R. gab dagegen Vermehrung nur 0,05

weil in letzterm Falle das Wasser schon einen Theil seiner Luft abgegeben hatte, noch ehe es auf diese Temperatur gekommen war. Wenn somit frisch

geschöpftes Wasser unter 15 R. einen Theil der atmosphärischen Luft absorbirt, wenn es damit in mehrfachen Contact gebracht ist, so giebt es umgekehrt bey einer Temperatur über 15 R. einen Theil der in ihm befindlichen Luft an die es umgebende ab.

Bey gleicher Temperatur hält übrigens dasselbe Brunnenwasser nicht immer gleichviel Luft. Wenn dasselbe bey sehr verschiedenem Wetter geschöpft wurde, man nun, da diese Versuche alle im Verlaufe eines Winters angestellt wurden, dasselbe durch Umgeben mit Schnee gleichförmig auf o R. brachte, und hierauf so lange mit 100 Th. atmosphärischer Luft schüttelte, als noch Absorption statt hatte, so wechselte dieselbe, wenn das Wasser das 25fache des Volums der Luft betrug, zwischen 0,06 und 0,10, während diese Versuche, wenn sie, was ich nie unterliefs, unmittelbar darauf mit demselben Wasser wiederholt wurden, immer genau dieselben Resultate gaben. Eben so absorbirte Wasser, welches mehrere Tage in einem, blos mit einer Glasscheibe bedeckten Cylinderglase gestanden hatte, wenn es nun schnell durch Umgebung des Glases mit Schnee auf o R. gebracht worden, immer 0,01 bis 0,02 weniger, als frisch geschöpftes von derselben Temperatur.

Die Menge der Luft, welche von Wasser absorbirt wird, hängt, wie sich von selbst versteht, von der Menge des Wassers ab, mit welcher diese geschüttelt wird. Wasser, welches nur das 1—2 fache des Volums der Luft hat, absorbirt davon keine merkliche Menge, dagegen man mit Zunahme der Wassermenge jede beliebige Luftmenge absor-

biren machen kann. Wenn daher *de Marty* gefunden hat, dafs, wenn man Sauerstoffgas über reinem Wasser stehen läfst, und es von Zeit zu Zeit untersucht, sich jedesmal eine neue Absorption zeigte, so dafs dieselbe keine Gränze zu haben scheint, so mag dieses bey Sauerstoffgas und langem Stehen der Fall seyn, dagegen die Gränze der absorbirten Luft sehr bald erreicht ist, wenn atmosphärische Luft mit dem Wasser geschüttelt wird. So erhielt ich bey Wasser von 5 R. das erstere Mal, nach 10 Minuten hindurch fortgesetztem Schütteln, 0,04 Absorption. Als nun aber mit demselben Wasser aufs neue eben so lange 100 Theile atmosphärischer Luft geschüttelt worden, so war die Absorption nur 0,01. Ein drittesmal bey derselben Behandlung nur 0,006, und ein viertesmal war sie völlig unmerklich. Die Umleerung geschah dabey jedesmal im Quecksilber-Apparate, weil aufserdem ein Theil des Wassers des Fläschchens sich mit demjenigen der pneumatischen Wanne gemischt haben würde, was dann immer eine neue kleine Absorption hätte erzeugen können.

Die *Beymischung von Salzen* hat bekanntlich die Wirkung, dafs ein Theil der in dem Wasser enthaltenen Luft ausgetrieben wird, so wie sich das Salz darin auflöst. *Humboldt* *) und *Gay-Lussac* haben gefunden, dafs der, auf diese Art ausgetriebene Theil der Luft sauerstoffärmer als der zurückgebliebene sey, und erklären sich daher die von *Haller* **) gemachte Beobachtung, nach welcher

*) *Gilb.* Ann. B. XX. S. 38.

**) *Gilb.* Ann. B. XVI. S. 95.

eine, längere Zeit hindurch mit atmosphärischer Luft in Contact gewesene Kochsalzauflösung Sauerstoffgas absorbirte, davon, daſs das Wasser den durch die Auflösung des Salzes verlornen Theil Luft wieder anziehe. Dieses ist aber nicht der Fall, sondern die Luft entweicht aus dem Wasser, weil die Verwandtschaft des Salzes zu demselben gröſser ist, sie wird daher nicht mehr von demselben angezogen, wie lange man auch dieselbe über dem Wasser stehen lassen mag, wie dieses die folgenden Versuche lehren.

Ich habe nämlich salzsauren Kalk, Kali, Salpeter und andere Salze in einen 2—3 Maaſs haltenden enghalsigen Kolben, der mit, lange Zeit zuvor an der Luft gestandenem destillirtem Wasser gefüllt war, gebracht, nachdem ich diese Salze zuvor fein gepulvert und so weit mit destillirtem Wasser angerührt hatte, als zur Austreibung der in den Zwischenräumen derselben befindlichen Luft nöthig war. Der Kolben wurde hierauf sogleich luftdicht verschlossen und umgekehrt, so daſs die während der Auflösung des Salzes sich entbindende Luft mit einer möglichst groſsen Fläche der Flüssigkeit in Berührung kam, allein, obgleich die durch die Auflösung des Salzes aus dem Wasser entwickelte geringe Menge Luft bey 2 Monaten mit derselben in Berührung gelassen wurde, so hatte doch nicht die geringste Absorption derselben mehr statt.

In einem andern Versuche löste ich diese Salze bis zur Sättigung in destillirtem Wasser, das schon lange mit atmosphärischer Luft in Berührung gestanden hatte, auf, und verschloſs die, gleiche Mengen Wasser haltenden Gefäſse, sobald als durch

das sich auflösende Salz alle Luft aus demselben getrieben war, und brachte nun in jedes 100° atmosphärische Luft. Nach 14 Tagen untersucht, zeigte die über reinem destillirten Wasser gestandene Luft 0,04 Verminderung, dagegen die über den Salzauflösungen befindlich gewesene Luft, andern, weiter unten vorkommenden Versuchen gemäfs, statt eine gröfsere, vielmehr gar keine Absorption erlitten hatte.

Ich änderte den Versuch nun auch noch dahin ab, dafs ich von den folgenden Salzen 1 Unze in 10 Unzen Wasser auflöste, die Auflösung filtrirte, um sie mit atmosphärischer Luft in möglichste Berührung zu bringen, und hierauf einen Monat lang in gleichweiten Cylindergläsern, die blofs mit einer Glasplatte belegt wurden, an einem temperirten Orte stehen liefs. Nachher wurden diese Mischungen in einem Kolben, den sie gerade ausfüllten, so lange gekocht, als sich noch Gas auffangen liefs, und die Menge desselben, nach Abzug der Kohlensäure, die zuvor durch Kalkmilch entfernt wurde, bestimmt. So gab

reines Wasser	. . . .	160°	der Eudiometer-Scale
Auflösung v.	schwefelsaurem Natrum	145	—
—	— Salpeter	145	—
—	— halbkohlensaurem Kali	130	—
—	— säuerl. weinsteinsaur. Kali	160	—
—	— salzsaurem Kalk . .	120	—

so dafs auch hier wieder, obgleich diese Versuche nicht den Grad von Genauigkeit, welchen die erstern, zulassen, doch merklich weniger Luft diejenigen Auflösungen gaben, deren Salze die gröfseste Anziehung zum Wasser haben.

Daraus erklärt es sich dann auch, warum eine Auflösung um so weniger Luft absorbirt, wenn sie damit geschüttelt wird, je gröfser die Anziehung des Salzes zum Wasser ist; so absorbirte gleichviel Wasser mit, dem Gewichte nach, gleichviel Salz, bis zur Sättigung mit Luft geschüttelt, von 100 Th. atmosphärischer Luft:

Brunnenwasser ohne Beymischung			0,03
—	mit 0,1	Schwefelsäure	0,00
—	—	Salzsäure	0,00
—	—	Aetzkali	0,015
—	—	Salpeter	0,02
—	—	schwefelsaurem Natrum	0,035
—	—	salzsaurem Kalk	0,01

In einem andern Versuche, bey welchem die äufsere Temperatur einige Grade höher als bey dem vorigen war, absorbirte Brunnenwasser ohne Beymischung, welches wie die folgenden Auflösungen längere Zeit zuvor an der Luft gestanden hatte, bis zur Sättigung geschüttelt 0,03

—	mit 0,08 des Gewichtes Glaubersalz				0,015
—	—	—	—	Salpeter	0,01
—	—	—	—	Aetzkali	0,00
—	—	—	—	salzsaurem Kalk	0,00

dagegen Schwefelsäure und Salpetersäure, in demselben Verhältnifs dem Wasser beygemischt, das Volum der Luft um 0,07 vermehrten.

Dieses liefs mich sogleich auch vermuthen, dafs mit der Menge des aufgelösten Salzes die Einwirkung des demselben zum Menstruum dienenden

Wassers auf die umgebende Luft abnehmen würde. Die folgenden Versuche bestätigen dieses:

Gleichviel Brunnenwasser ohne Beymischung, bis zur Sättigung geschüttelt, absorbirte						0,03
—	—	mit 1	Scrupel	Aetzkali		0,035
—	—	—	2	—	—	0,03
—	—	—	4	—	—	0,025
—	—	—	8	—	—	0,02
—	—	—	½	Unze	—	0,01
—	—	—	1	—	—	0,01.

Eben so in einem andern Versuche:

Gleiche Mengen, lange vorher in Berührung mit der Luft gestandenes destillirtes Wasser ohne Beymischung				. . . . .	0,02
—	—	mit 1	Scrupel salzsaurem Kalk		0,025
—	—	—	½ Drachme	. . .	0,025
—	—	—	2 —	. . .	0,02
—	—	—	4 —	. . .	0,01
—	—	—	1 Unze	. . .	0,005

Gekochtes Wasser absorbirte, wie sich erwarten liefs, eine sehr grofse Menge Luft. Ist es sorgfältig in einem enghalsigen Gefäfse ausgekocht, so fand ich, dafs es bis auf 0,10 seines Volums verschluckt.

Was übrigens hier vom Wasser gesagt ist, kommt, nur in verschiedenem Grade, eben so gut auch andern flüssigen Körpern zu.

Mit Alkohol lassen sich die Versuche nur über Quecksilber anstellen, denn, so wie er mit Wasser gemischt wird, so ist seine Verwandtschaft zu demselben so grofs, dafs er sogleich, wie die mineralischen Säuren, einen Theil der Luft, welche in dem mit ihm in Berührung gesetzten Wasser ent-

halten ist, austreibt, und daher das Volum der Luft, mit welcher man ihn schüttelt, vermehrt.

Lein- Mohn- und Olivenöl haben, mit atmosphärischer Luft geschüttelt, eine dreymal grössere Absorptionsfähigkeit als das Wasser. Auch geben diese Oele, so wie auch der Alkohol auf dieselbe Art, wie in obigen Versuchen die Salzauflösungen, an die Luft gestellt, und hierauf, so lange als sich Luft entwickelte, gekocht

das Baumöl 200 der Eudiometerscale Gas
— Leinöl 220 — —
der Alkohol 350 — — somit mehr,

als selbst das reine Wasser oder irgend eine der oben untersuchten Salzauflösungen.

Sauerstoffgehalt.

Außer der *Menge* der aus liquiden Körpern durch verschiedene Reagentien ausgesonderten Luft, war dann noch ihr *Sauerstoffgehalt* zu untersuchen.

Wasser, welches von 0 R. Temperatur in den obigen Versuchen 0,04 absorbirte, hatte dabey auf die beiden Bestandtheile der aufgenommenen Luft gleichförmig gewirkt; es hinterliess, mit Schwefelkali untersucht, 0,81° im Rest, wenn mit Wasser nicht geschüttelte Luft nur 0,79 gab; es hatte also die Hälfte Sauerstoff- und die Hälfte Stickgas absorbirt. Vermehrte man die Menge des Wassers so weit, dass 0,10 Luft absorbirt wurde, so war auch hier das Verhältniss wieder dasselbe, indem genau die Hälfte der verschluckten Luftmenge Sauerstoff-, die andere Hälfte Stickgas war.

Anders ist es mit dem *gekochten Wasser;* dieses nimmt, obgleich sein Luft-Absorptions-Vermögen weit gröſser als dasjenige des ungekochten ist, doch nur so viel Sauerstoffgas als eine gleiche Menge ungekochtes auf, alles andere ist reine atmosphärische Luft, so daſs zu vermuthen ist, da man durch Kochen aus Brunnenwasser eine Luft erhält, welche reicher an Sauerstoff als die atmosphärische ist, daſs es erst bey längerer Einwirkung auf die Luft mehr Sauerstoff anziehe.

Die Auflösungen von Salzen vermindern, so wie die Luft-Absorption im allgemeinen, so auch die des Sauerstoffgas. Wenn nämlich mit einem Wasser bis zur Sättigung geschüttelte Luft eine Absorption von 0,03 gab, wovon das Stickgas 0,81 Rest bildete, so gab dasselbe Wasser

mit 1 Unze Glaubersalz	0,03 Absorption u.	80,5 Rest in 100 Th.
— — Salpeter	0,03	— —	80,5	— — —
— — Aetzkali	0,02	— —	79,5	— — —
— — salzsaur. Kalk	0,02	— —	79	— — —
— — Schwefels.	0,005	— —	79	— — —
Luft, welche mit Wasser nicht geschüttelt worden			79	

so daſs also, je geringer die Luftabsorption der Quantität nach, um so geringer auch für Salzauflösungen die Veränderung der Luft durch dieselbe ist; vermehrte man dann aber die Menge der Säure zum Wasser so weit, daſs das Volum der damit geschüttelten Luft zunahm, so nahm auch in eben dem Verhältniſs der Sauerstoffgehalt der aus dem Wasser getriebenen Luft zu.

Wasser, welches mit Stickgas zuvor gesättiget worden, absorbirt genau nur die Hälfte der Luftmenge, welche es auſserdem absorbirt haben würde,

dagegen ist seine chemische Wirkung auf die Luft eine andere. Wenn es nämlich, ohne zuvor mit Stickgas geschüttelt zu seyn, 0,81 im Rest läſst, so giebt es, mit Stickgas gesättigt, 0,83 Rest, seine Einwirkung auf den Sauerstoff der absorbirten Luft ist somit gröſser, und zugleich wird ein Theil Stickgas an die Luft abgegeben.

Es folgt somit aus diesen Versuchen, daſs auch kalt bereitete Salzauflösungen auſser dem Sauerstoffgas noch einen Theil Stickgas absorbiren, was für die Genauigkeit mancher Versuche von groſsem Einfluſs ist. So habe ich regelmäſsig gefunden, daſs kalt bereitete Schwefelkali-Auflösung in Fläschchen von dem höchstens 2 — 3fachen Volum der darüber gebrachten Luft regelmäſsig 0,21 absorbirte. Wurde aber das Volum der Auflösung so weit vermehrt, daſs es das 12 — 20fache der darüber gebrachten Luft betrug, so stieg auch die Absorption auf 0,23 bis 0,28, und würde ohne Zweifel durch eine noch gröſsere Menge Auflösung auch noch haben vermehrt werden können, da in diesen Fällen das Wasser der Auflösung noch den Theil Stickgas absorbirte, den in noch gröſserer Menge das reine Wasser aufnimmt *).

Wie sich in allen diesen Fällen reines Wasser und Salzauflösungen verhalten, so auch wieder andere liquide Körper. Vorzüglich groſs ist unter die-

*) Daraus geht hervor, daſs auch eine kalt bereitete Schwefelkali-Auflösung nur dann mit Sicherheit zu gebrauchen ist, wenn ihr Volum nicht um vielemale dasjenige der Luft übersteigt.

sen die Sauerstoffgasabsorbirende Kraft der Oele; so steigt, wenn die Absorption einer gleichen Menge Wasser 0,04 beträgt, diejenige von Baumöl auf 0,15, und Leinöl nimmt alles Sauerstoffgas, so gut als Schwefelkali weg, dagegen verhältnifsmäfsig ihre Wirkung auf das Stickgas der Luft geringer als diejenige des Wassers ist.

Wurde nun umgekehrt verfahren und die Luft aus den oben beschriebenen, lange Zeit mit der Atmosphäre in Verbindung gestandenen Körpern ausgetrieben, so erhielt ich aus den zuletzt erhaltenen Luft-Portionen, welche ich allein untersuchte, von

reinem Wasser im Rest von 100	0,70
salzs. Kalkauflösung . .	0,70,5
Wasser mit Schwefelsäure . .	0,69,5
Salpeterauflösung . . .	0,70
Kaliauflösung	0,71

so dafs der Sauerstoffgehalt der letzten aus diesen Auflösungen getriebenen Luftmengen sich sehr glich, und der Unterschied also mehr die verschiedene *Menge* der in verschiedenen Auflösungen enthaltenen Luft betraf; dagegen Oliven- und Leinöl 0,93—0,95 im Rest liefsen, somit fast reines *Stickgas* gaben.

Es geht somit aus diesen Versuchen hervor: dafs gewöhnliches Quellwasser mit Luft noch nicht gesättigt ist, sondern bey einer bestimmten Temperatur, welche nicht 15° R. übersteigen darf, noch einen Antheil Luft aufnimmt, welcher aus gleichen Theilen Sauerstoff- und Stickgas besteht; dafs dieses auch dann noch der Fall ist, wenn in dem Wasser Salze sich aufgelöst befinden, die Absorption der Luft dann aber in umgekehrtem Verhältnisse

mit der Menge des aufgelösten Salzes und dessen Anziehung zum Wasser steht, daher durch Auflösung eines Salzes ausgetriebene Luft nachher nicht wieder absorbirt wird; daſs Wasser, mit Stickgas gesättigt, mehr Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft absorbirt, als es ohnedem gethan haben würde, dagegen einen kleinen Theil des absorbirten Stickgas abgiebt; und daſs zuletzt alle liquide Körper in verschiedenen Graden diese absorbirende Einwirkung auf die umgebende Luft, mit welcher zugleich jedesmal eine chemische Verminderung derselben verbunden ist, ausüben.

Daraus folgt nun aber das sehr wichtige Resultat, daſs unsere Anthrakometrie der atmosphärischen Luft, wenn die Kohlensäure derselben, wie gewöhnlich, durch Abnahme des Luftraums vermittelst Waschen mit Kalkwasser und nicht, was ohnehin nur für gröſsere Quantitäten Luft anwendbar ist, durch die Menge des entstandenen kohlensauren Kalks bestimmt wird, auf durchaus irrigen Principien beruht. Schon seit 2 Jahren hatte ich mehrmals beobachtet, daſs atmosphärische Luft, die sorgfältig mit Kalkwasser gewaschen worden, immer 0,01 weniger Sauerstoff gab, als nicht damit gewaschene, ohne diesem Umstande hinreichende Aufmerksamkeit zu schenken, bis ich endlich eben so zufällig bemerkte, daſs eine gröſsere Menge Kalkwasser oder Kalkmilch immer auch gröſsere Absorptionen verursachte.

Dieses veranlaſste mich, darauf besondere Versuche anzustellen, von wo aus ich dann erst auf die andern, bisher erzählten Versuche überging. Kalkwasser oder statt dessen Kalkmilch absorbirt

nämlich gerade so viel von der atmosphärischen Luft, und hat auch genau dieselbe chemische Wirkung auf dieselbe, welche reines Wasser hat. Ich konnte daher auch mit Leichtigkeit, wenn ich nur die Menge der Kalkmilch auf das 20—30fache des Volums der Luft vermehrte, 0,10 und mehr der Luft absorbiren machen, was somit, nach anthrakometrischen Grundsätzen, alles Kohlensäure gewesen wäre; woher es sich nun erklärt, daſs kein Chemiker mit dem andern über die Menge der atmosphärischen Kohlensäure sich vereinigen kann, da hier alles von der Menge und Temperatur der Kalkmilch und der Dauer des Schüttelns abhing. Ohne daher den durch andere Versuche hinreichend erwiesenen Kohlensäuregehalt der Luft läugnen zu wollen, so ist doch so viel gewiſs, und jeder Chemiker, der nur verschiedene Mengen Kalkwasser zum Schütteln nehmen will, wird sich selbst überzeugen können, daſs die Methode, die Kohlensäure der Luft durch die Abnahme des Volums derselben zu bestimmen, durchaus aufgegeben werden muſs.

So wie Wasser durch Schütteln eine gewisse Menge Luft absorbirt, so thut es, nach *Bergers* Versuchen das Gleiche durch Hülfe von Umgieſsen aus einem Gefäſse in das andere. Derselbe Fall ist es, wenn die Luft ohne weitere Bewegung über dem Wasser längere Zeit stehen bleibt; das Wasser absorbirt, nach meinen Versuchen, in letzterm Falle gerade so viel als durch Schütteln, worauf die Absorption auch hier aufhört. Da somit der Proceſs des Schüttelns nicht wesentlich ist, das Wasser auch, wenn nur die Temperatur genau dieselbe bleibt, die Luft, welche es durch Schütteln auf-

genommen hat, nicht wieder abgiebt: so kann diese Erscheinung, wie es mir scheint, nur von einer wirklich existirenden Affinität des Stickgas der Atmosphäre zum Sauerstoffgas abgeleitet werden, da hier kein anderer Unterschied vorkommt, als daſs im einen Falle das Quell- und Brunnenwasser, das, beständig in Berührung mit atmosphärischer Luft, sich lange daraus hätte sättigen sollen, mit freier Atmosphäre, im andern Falle, wenn es mit der Luft eingeschlossen wird, mit abgesonderter atmosphärischer Luft in Berührung kommt; so daſs vermuthlich in dem Maaſse, als das Stickgas durch die verschiedenen Oxydationsprocesse seinen Sauerstoff verliert, es wieder einen Theil aus solchen Körpern aufnimmt, deren Oxydationsspannung, wie diejenige des Wassers, gering ist, oder umgekehrt sie nicht zu der vollen Oxydation gelangen läſst, welche sie ohne diese Reaction des Stickgas der Atmosphäre erreicht haben würden.

Es kommt damit auch ein Versuch *Saussüres* d. J. überein, insofern derselbe auf eine ähnliche Art die chemische Verwandtschaft der Kohlensäure zur atmosphärischen Luft beweist, da auch diese bekanntlich fast noch mehr als die Affinität des Stickgas zum Sauerstoffgas der Atmosphäre von den meisten Chemikern geläugnet wird. Wurde nämlich ein Cactuszweig so lange in atmosphärischer Luft im Dunkeln gelassen, als noch eine Absorption statt fand, und hierauf in einen eingeschlossenen Luftraum gebracht, so absorbirte er doch noch $\frac{1}{4}$ seines Volums Sauerstoffgas, was sich mehreremale mit demselben Erfolge wiederholen lieſs, wenn er in den Zwischenzeiten in die freye Atmo-

phäre gebracht wurde, in welchem Fälle dieselbe ihm beständig wieder einen Theil der neu gebildeten Kohlensäure entriſs *).

Warum aber von dem Wasser neben dem Sauerstoffgas auch immer noch ein Antheil Stickgas aufgenommen wird, rührt wohl daher, daſs die Affinität des Wassers zum Sauerstoffgas überhaupt schwach ist, so daſs es dasselbe von seinem Stickgas-Bestandtheil nicht vollständig zu sondern vermag, was allen schwachen Oxydationsprocessen, z. B. demjenigen der Respiration, gemein zu seyn scheint; während die Oele, deren Oxydationsvermögen gröſser als dasjenige des Wassers ist, auch mehr Sauerstoffgas im Verhältniſs zum Stickgas absorbiren, und so ohne Zweifel, je energischer der Oxydationsproceſs eines Körpers ist, um so reiner auch das Sauerstoffgas von dem Stickgas der Atmosphäre gesondert wird.

*) *Saussüres* chem. Unters. über die Vegetation, übers. v. *Voigt*. S. 66 u. 72.

Geschichtliche Darstellung und chemische Untersuchung der zu Aachen gefundenen gediegenen Metall-Masse

von

Dr. J. P. J. MONHEIM.

Als im Jahre 1762 der Kursächsische Prinz *Carl Maximilian* die Aachner Schwefel-Quellen besuchte, begleitet vom Kurfürstlich-Sächsischen Herrn Hofrath und Leibarzt *Loeber*, so bemerkte Herr Dr. *Loeber*, als er einst aus seinem Wohnhause, zum neuen Bade genannt, welches auf der Büchel-Straſse gelegen ist, herausgieng, daſs aus dem aufgegrabenen Straſsenpflaster, mit dessen Ausbesserung man gerade beschäftiget war, eine unförmliche Masse hervorrage, die mit einer braunen Rinde umgeben war, woran man an einer Seite, wo die Rinde abgestoſsen war, etwas metallisch-glänzendes wahrnahm.

Hr. Hofrath *Loeber*, der diese Masse einer nähern Untersuchung würdig fand, lieſs sie ausgraben und ausmessen; ihre Schwere wurde nach dieser Ausmessung berechnet, und auf 15000 bis 17000 Pfund bestimmt. Die Masse lag nun ein paar Jahre offen auf der Straſse, dann aber grub man sie, weil man ihren wissenschaftlichen Werth nicht kannte, wieder in die Erde ein.

Hr. Dr. *Loeber* hatte Stücke von dieser Masse (die späterhin zur Wittenberger Sammlung gekommen seyn sollen) poliren lassen, und fand, daſs sie an Feinheit der Politur dem englischen Stahle nichts nachgaben; auch beschrieb er die Dicke der die Masse umgebenden Rinde, welche er von einem halben bis ganzen Zolle fand. Von eigentlicher Rinde ist aber jetzt (auſser einer falschen, die durch Zusammenbacken von etwas abgelösten Oxyds der vergrabenen Masse mit der sie umgebenden feuchten Erde entstand) nicht viel mehr zu finden. Ich selbst konnte mir von der eigentlichen Rinde nur ein einziges Stückchen verschaffen, dessen Beschreibung man in der folgenden, vom Herrn Berg-Commissär *Noeggerath* verfaſsten, oryktognostischen Abhandlung vorfinden wird.

Die erste gedruckte Nachricht über diese Metall-Masse gab das Wittenbergische Wochenblatt vom Jahre 1773 im 36. St. S. 288 u. f.; aus diesem wurde sie in den Berlinschen Sammlungen zur Beförderung der Arzney-Wissenschaft, Naturgeschichte etc. VII. Bd. 5. St.; vom Jahre 1775 S. 523 und 524 aufgenommen. *Chladni* erwähnte darauf dieser Masse in seiner Schrift über den Ursprung der von *Pallas* gefundenen, und anderer ihr ähnlichen Eisenmassen Leipzig 1794, aus dieser Quelle *Gehler* in seinem physikalischen Wörterbuche Bd. V. S. 240 und 241, dann *Petzsch* in seiner kurzen Darstellung der Geschichte über das Vorkommen des gediegenen Eisens, Dresden 1804, wieder *Chladni* in *Schweigger's* Journal für Chemie und Physik Bd. IV, 1 Heft, S. 117, und ebenderselbe in der Beylage zum 1 Hefte des IV Bdes desselben Journals S. 18, und so ist

ihrer noch an verschiedenen Orten Erwähnung geschehen.

Auch *Lesoinne* und *Monheim* gedachten dieser Masse im Jahre 1812 in Briefen an *Chladni*, *Floerke* und *Trommsdorff*; einen dieser Briefe rückte *Trommsdorff* im 21. Bande des Journals der Pharmacie 1. St. S. 360 bis 362 ein, wodurch der Wunsch der Naturforscher, etwas davon zu besitzen, neuerdings rege wurde. Die Beschleunigung der Ausgrabung derselben haben wir indessen der Berliner Universität, und unter deren vortrefflichen Mitgliedern, besonders dem grofsen Naturforscher Herrn Professor *Weifs* zu verdanken, der Seine Excellenz Herrn General-Gouverneur des Nieder- und Mittel-Rheins, Königlich-Preussischen geheimen Staats-Rath und Ritter *Sack* auf unsere Metall-Masse aufmerksam machte. Es brauchte nichts mehr, um diesen so grofsen Gelehrten als Staatsmann, dem nichts so sehr als die Beförderung des Wissenschaftlichen und Nützlichen ans Herz gehet, zum schleunigen Nachsuchen zu bewegen. Man machte den 31. October 1814 damit den Anfang, und schon den 4. November wurde die Masse in Gegenwart Seiner Excellenz des Herrn General-Gouverneurs, des Herrn Gouvernements-Komissärs Ober-Appellations-Raths *Boelling*, des Herrn Kreis-Directors *Biergans*, und einer grofsen Anzahl Standes-Personen und Bürger zu Tage gefördert, und Herrn Bergcommissär *Noeggerath* die oryktognostische, mir aber die chemische Untersuchung, nebst der Darstellung des Geschichtlichen übertragen.

I.

Oryktognostische Beschreibung der in Aachen vorgefundenen problematischen metallischen Masse vom Berg-Commissär Noeggerath.

Die Masse hat eine knollige unregelmäſsige Gestalt mit vielen faustgroſsen, auch kleinen, und gröſsern rundlichen Vertiefungen. Berücksichtigt man die minder bedeutenden irregulären Umrisse nicht, so nähert sie sich im ganzen der Eyform, mit der Modification jedoch, das eine Seite eine halbmondförmige Einbiegung zeigt, eine andere aber einen spitzwinkeligen Ausschnitt darbietet. Es mag dieser gröſsere Ausschnitt, so wie mehrere rinnenförmige Einkerbungen, welche sich an der Masse befinden, durch Kunst mit der Feile oder Säge hervorgebracht seyn, als man im Jahr 1762 Stücke davon getrennt hat; an der Stelle jenes spitzwinkeligen Ausschnittes scheint dieselbe sogar ein bedeutend groſses Fragment verloren zu haben. Die gröſste Länge der Masse beträgt 4 Fuſs 9 Zoll Pariser Maaſs, ihre Ausdehnung in der Breite nach einer Richtung 2 Fuſs 11 Zoll, nach der anderen hingegen 2 Fuſs $5\frac{1}{2}$ Zoll.

Ihr cubischer Inhalt möchte, einem ungefähren Anschlage nach, da derselbe sich nicht genau bey der Unregelmäſsigkeit der Form ohne gröſsere Vorrichtungen angeben läſst, auf beyläufig sechszehn Kubikfuſs zu bestimmen seyn. Das absolute Gewicht der Masse wird demnach, und bey der An-

nahme einer specifischen Schwere von 6,723, *) über 7400 Pfund betragen.

Bey dem Anschlage mit einem Hammer ertheilt sie einen reinen und sehr vernehmlichen metallisch-klingenden Ton.

Sie ist sehr ausgezeichnet polarisch.

Aeuſserlich ist der ganze Block rauh, uneben, und von einem ockergelb und ocherbraun nüancirten und tingirten Eisenoxyd dünn überzogen. Nur an wenigen Stellen wird eine dickere Rinde bemerkt, die sich indessen sehr leicht von der Hauptmasse trennt, und welche vielleicht ehemals die ganze Masse umhüllte, aber durch das öftere Umwenden und Handhaben sowohl bey der früheren als jetzigen Ausgrabung abgelöst und verloren gegangen seyn mag.

Folgende äuſsere Beschaffenheit ist an dieser Rinde zu bemerken:

Sie ist auf dem Bruche von dunkelrauchgrauer, ins Kohlenschwarze abflieſsender Farbe. Der Bruch selbst ist uneben, jedoch mit vielen feinen, kleinen und groſsen, rundlichen, glatten Blasenräumen durchzogen. Das Unebene ist stets matt, die Blasenräume aber immer glänzend, zum Theil stahlfarbig angelaufen.

*) Es ist diese Bestimmung an einem Stücke von 5721 Gran absolutem Gewichte, das die der Masse eigenthümlichen Blasenräume in mittlerer Zahl enthielt, bey 13° R. ausgemittelt.

Sie giebt unbestimmt eckige scharfkantige Bruchstücke;

ist undurchsichtig;
halbhart im hohen Grade;
spröde;
leicht zersprengbar;
rauh im Anfühlen;
nicht sonderlich schwer;
dem Schweren nahe, und
wirkt auf den magnetisirten Stab.

Das Ganze zeigt mit mancher Eisenschlacke eine treffende Uebereinstimmung. Das Innere des Blockes selbst — nach Stücken zu urtheilen, die von ganz entgegengesetzten Seiten abgeschlagen wurden, und alle im Wesentlichen durchaus übereinstimmend wären — ist mit vielen Rissen, Höhlungen und irregulären Blasenräumen durchzogen, welche stets mit einem dunkel-nufsröthlich und ocherbraunen Eisenoxyd angeflogen sind. Sehr viele Ablösungsflächen sind ebenfalls damit überdeckt. Selten finden sich kleine Flecken eines lauchgrünen Beschlags, und noch seltener zunächst an der Oberfläche der Masse hier und da einige kleine Blasenräume mit Eisenvitriol ausgefüllt.

Die Hauptmasse zeigt auf dem frischen Bruche folgende äufsere Kennzeichen:

Farbe: zinnweifs sich etwas dem Stahlgrauen annährend (beynahe von der des weifsen Speiskobaltes:) die Bruchflächen laufen sehr bald bey der mindesten Einwirkung von Feuchtigkeit ochergelb, und oft bronzfarbig an.

Glanz: Metallglanz.

Durchsichtigkeit: undurchsichtig.

Bruch: uneben, von kleinem Korne, oft schuppigt, zuweilen schon sehr dem Kleinblätterigen angenähert.

Bruchstücke: unbestimmt eckig, nicht sonderlich scharfkantig.

Absonderung: bey dem kleinkörnigsten Bruche eine Anlage zum Nierenförmigschaligen (wie mancher gediegene Arsenik.)

Härte: halbhart.

Zusammenhalt: ausserordentlich schwer zersprengbar *)

Geschmeidigkeit: dehnbar; kalt läſst es sich unter dem Hammer platten und zusammenschlagen, auch im Schmiedefeuer verhält es sich wie Gareisen.

Biegsamkeit: gemein-biegsam, aber nur bey geschlagenen Stücken.

Specifische Schwere: ausserord. schwer - 6,723.

Magnetismus: attractorisch, und selbst in den kleinsten Fragmenten ausgezeichnet polarisch:

*) Nur mit grosser Mühe wurden mit Schlägel und Eisen einige wenige meistens kleine Stücke davon getrennt. Die ganze Ausbeute der zweytägigen Arbeit von zwey starken Männern betrug kaum etliche Pfund. Eine unglaubliche Menge Gezähe wurde dabey unbrauchbar gemacht.

II.

Chemische Untersuchung der zu Aachen vorgefundenen gediegenen Metall-Masse von von Dr. J. P. J. Monheim.

Um bey der chemischen Zergliederung dieser Masse den passendsten Weg einzuschlagen, mußte ich zuvor ihre Bestandtheile auszumitteln suchen. Ich verfuhr zu dem Ende, wie folgt.

1. *Versuch.*

10 Quentchen von der Metall-Masse wurden mit verdünnter Salzsäure übergossen; die Auflösung ging unter Entwickelung eines nach Schwefel und Knoblauch riechenden Gases zon Statten, und es blieb ein kleiner Rückstand von violettbrauner Farbe unaufgelöst zurück. Ein über das Gefäfs, worin die Auflösung von Statten gieng, aufgehenktes, mit essigsaurer Bleyauflösung bestrichenes Papier wurde schwarzbraun gefärbt. — Bey diesem Versuche liefs mich der starke Knoblauchgeruch die Gegenwart des Arsenik-Metalls, das schwärzliche Anlaufen des mit Bley-Auflösung bestrickenen Papiers aber jene des Schwefels vermuthen.

2. *Versuch.*

Um zu erfahren, wie weit meine, aus den Erscheinungen des ersten Versuches geschöpfte, Vermuthung gegründet sey, glühte ich 10 Quentchen unserer Metall-Masse mit 30 Quentchen chemisch-reinen Salpeters im Platintiegel bis zur Vollkomme

nen Zersetzung des Salpeters. Dann lösete ich die Salzmasse in destillirtem Wasser auf, stellte das durch Filtriren Abgeschiedene Unaufgelöste, das ich mit A bezeichnete, zur ferneren Untersuchung bey Seite, und sättigte die fast wasserhelle Auflösung mit Essigsäure. Da ich bey dieser Sättigung eine Verminderung der Helligkeit der Flüssigkeit zu bemerken glaubte, die mich auf langsame Absetzung irgend eines ungefärbten Stoffes schliefsen machte, so dampfte ich die Flüssigkeit zur Hälfte ab, wo sich dann wirklich ein gallertartiger Niederschlag bildete, den ich, nach dem Glühen, durch seine Rauhigkeit im Anfühlen, seine Unauflöslichkeit in Säuren, und seine gänzliche Auflöslichkeit im Kali in der Glühhitze, als reine Kieselerde anerkannte. Nach von der Auflösung entfernter Kieselerde, untersuchte ich, dem eigentlichen Zwecke dieses Versuches gemäfs, die Flüssigkeit auf Schwefelsäure und Arseniksäure, deren Gegenwart oder Abwesenheit mich vom Daseyn oder Abwesenheit des Schwefels und Arseniks in unsrer Metall-Masse überzeugen mufsten. Zu dem Ende schüttete ich, um zuerst die Schwefelsäure aufzusuchen, in die neutrale Flüssigkeit neutralen essigsauren Baryt, so lange als noch eine Trübung erfolgte; es entstand ein weifser Niederschlag, der auf dem Filtro gesammelt, gut ausgelaugt, getrocknet, im Platintiegel mit dem vierten Theil seines Gewichts Kohle einige Stunden lang geglühet, und dann mit verdünnter Salzsäure übergossen, durch das, bey der Uebergiefsung mit Salzsäure, sich aus ihm entwickelnde, schwefelhaltige Wasserstoffgas, bewies, dafs er nichts als schwefelsaurer Baryt gewesen war, wo-

durch die Gegenwart des Schwefels in unserer Metall-Masse aufser Zweifel gesetzt ist. Um auch die Arseniksäure zu entdecken, tröpfelte ich in die, vom schwefelsauren Baryt befreyte, Flüssigkeit so lange essigsaures Bley, als noch ein Niederschlag oder eine Trübung erfolgte, trocknete den gut ausgelaugten Niederschlag, und setzte ihn dem Glühefeuer aus. Während des Glühens bestreute ich die Masse zu verschiedenen Zeiten mit feinem Kohlenpulver; das Kohlenpulver entzündete sich mit einiger Lebhaftigkeit, und es stieg ein weifser Dampf auf, der nach Knoblauch roch, wodurch ich in der Vermuthung, dafs unsere Masse Arsenik enthalte, bestärkt wurde.

3. *Versuch.*

Um mich indessen von der Gegenwart des Arseniks vollkommen zu überzeugen, glühte ich nochmals 10 Quentchen Metall-Masse mit 30 Quentchen Salpeter im Platintiegel, bis zur vollkommenen Zersetzung des Salpeters, lösete dann die Masse in destillirtem Wasser auf, schied durch Filtriren das Unaufgelöste vom Aufgelösten, sättigte die Flüssigkeit mit Essigsäure, dampfte sie zur Hälfte ab, schied dann durch Filtriren die Kieselerde, und theilte nun die Flüssigkeit, nachdem ich zuerst durch essigsauren Baryt die Schwefelsäure gefällt und den Niederschlag durch Filtriren abgeschieden, in 3 Theile: in den 1sten schüttete ich salzsaure Kobalt-Auflösung; die Flüssigkeit trübte sich, und es entstand ein rosenrother Niederschlag; in den 2ten Theil gofs ich schwefelsaure Kupferauflösung, wobey die Flüssigkeit sich trübend, einen Niederschlag von überaus

schöner grünen Farbe (Scheelsches Grün) lieferte; in den 3ten Theil endlich liefs ich schwefelhaltiges Wasserstoffgas hineinströmen, wobey ein leichtgelber Niederschlag erfolgte, der, auf glühende Kohlen geworffen, einen gemischten Schwefel- und Knoblauchgeruch verbreitete. Es ist alfo durch die Resultate der eben beschriebenen Versuche die Gegenwart des Arseniks in dieser Metall-Masse vollkommen erwiesen.

4. *Versuch.*

Die im 2ten und 3ten Versuche vorgefundene Kieselerde zog besonders meine Aufmerksamkeit auf sich, und zwar um so mehr, da ich zu diesen Versuchen nur durchaus derbe, glänzende, selbst von allem anhängenden Oxyde freye Metall-Stückchen angewandt hatte. Ich dachte mir: diese Stückchen waren durch und durch glänzend, ich hatte sie zu den dünnsten Plättchen geschlagen, an keinem derselben Spuren von etwas Erdigtem bemerkt, der beym Versuche angewandte Salpeter war chemisch-rein, der Versuch selbst war im Platintiegel veranstaltet, wie konnte ich also Kieselerde erhalten? — Ich habe sie indessen wirklich erhalten; — wie soll ich das erklären? — Sollte sich die Kieselerde mit unserer Masse chemisch verbunden befinden, ohne ihr den Metallglanz, die Fähigkeit, eine stahlähnliche Politur anzunehmen, und selbst die Dehnbarkeit benommen zu haben? — Diefs wollte mir nicht einleuchten. — Ich wiederholte daher den 2ten Versuch mehrmals mit der gröfsten Genauigkeit, nahm nur ganz reine, zu äufserst dünnen Plättchen geschlagene Metall-Stücke, spülte mit destillirtem

Wasser alles Oxyd und anhängenden Staub ab, bediente mich chemisch-reinen Salpeters, machte den Versuch im Platintiegel, und erhielt doch jedesmal Kieselerde. — An dem Vorfinden der Kieselerde während der Versuche war also nicht mehr zu zweifeln; nun aber fragte es sich, wie sie sich, als Kieselerde, mit unserer Metall-Masse verbinden konnte, da man doch bisher kein Beyspiel von Verbindungen der Erden (als solche) mit regulinischen Metallen hat? — Meine Meinung ist diese: Da unsere Metall-Masse die Fähigkeit hat, eine stahlähnliche Politur anzunehmen, mit Metallglanz und Dehnbarkeit verpaart, so ist an eine Verbindung der Kieselerde (als solche) in unserer Metall-Masse nicht leicht zu denken; ich vermuthe daher mit einiger Wahrscheinlichkeit, daſs nur die Grundlage der Kieselerde, das Sicilium, oder Kiesel-Metall in unserer Metall-Masse enthalten sey, und die Kieselerde erst, während der Versuche, aus dem Silicium, durch Anziehung von Sauerstoff, entstehe. — Was die Wahrscheinlichkeit dieser Vermuthung zu bestätigen scheint, ist der Umstand, daſs unsere Metall-Masse, wie die von *Berzelius* und *Stromeyer* untersuchte künstliche Verbindung des Eisens mit Kiesel-Metall und Kohlenstoff, wenn man sie glühend in kaltes Wasser bringt, härter wird, dadurch ihre Dehnbarkeit einbüſst und brüchiger wird, und endlich eine feine Politur, und durch's Poliren einen starken Spiegelglanz annimmt. Der folgende Versuch, verglichen mit dem von *Berzelius* und *Stromeyer* mit der aus Eisen, Silicium und Kohlenstoff bestehenden Verbindung gemachten, wird die Wahrscheinlichkeit des Daseyns des Kiesel-Me-

talls fast aufser Zweifel setzen, indem sich der im 5ten Versuche behandelte Rückstand gegen Säuren ganz, wie die von eben genannten Gelehrten untersuchte Silicium-haltige Eisenverbindung verhält.

5. *Versuch.*

Den im 2ten Versuche als unaufgelöst erhaltenen, mit A bezeichneten Rückstand von brauner Farbe, übergofs ich mit verdünnter Salzsäure so lange bis ein neuerdings hinzugefügter Zusatz nicht mehr darauf einwirkte; die Auflösung ging unter Entwickelung von Wasserstoffgas von statten, und es blieb ein Rückstand von violettbrauner Farbe. Dieser Rückstand hatte merkwürdige Eigenschaften; denn wie die von *Berzelius* und *Stromeyer* behandelte Verbindung von Kieselmetall, Kohlenstoff und Eisen, wurde er von den Säuren nie ganz aufgelöset, und was z. B. Salzsäure oder salpetersaure Salzsäure bey jedesmaliger Behandlung aufnahm, verhielt sich gegen Reagentien im Allgemeinen wie Eisen. Ein Umstand zog bey diesen Versuchen besonders meine Aufmerksamkeit auf sich; so oft ich nämlich in eine der durch Salzsäure oder salpetersaure Salzsäure erhaltenen Auflösungen Gallus-Tinctur schüttete, so entstand, wenn die Flüssigkeit keinen merklichen Ueberschufs von Säure hatte, gleich, sonst aber erst beym Zuschütten von etwas caustischem Kali oder Ammoniak, ein so häufiger violetter gallertartiger Niederschlag, dafs die Flüssigkeit, wenn sie sehr concentrirt war, zuweilen zu einer festen Masse gerann. — Diese Erscheinung, verbunden mit der Schwerauflöslichkeit in Säuren, liefs mich die Gegenwart von Titan vermuthen; ich

verschaffte mir demnach neuen, dem so eben beschriebenen ganz ähnlichen, Rückstand, und behandelte ihn abwechselnd mit Salzsäure auf nassem Wege, und mit kohlensaurem Kali durch Glühen im Silbertiegel. Sowohl die Salzsäure als das Kali nahmen jedesmal etwas auf, und als ich nach 3maliger Abwechselung der Behandlungen den, nach Behandlung mit kohlensaurem Kali durch Glühen zurückgebliebenen, Rückstand in Salzsäure auflöste, so fand ich nach einer halben Stunde das Ganze in eine feste durchsichtige Gallerte von gelber Farbe verwandelt, was mir die Gegenwart von Titan noch wahrscheinlicher machte. Bey Allem dem konnte ich keines entdecken, und durch Reagentien war in der gallertartigen Substanz, die, bey Zugieſsung von vieler Salzsäure, in der Wärme wieder dünnflüssiger wurde, Nichts als Eisen zu finden. Es muſste indessen, auſser dem Eisen, noch etwas Anderes zugegen seyn; ich fiel also auf den Gedanken, diese letzte Flüssigkeit mit Ammoniak niederzuschlagen. Der Niederschlag war von brauner Farbe; ich laugte ihn gut aus, digerirte ihn, ohne ihn zuvor zu trocknen, 48 Stunden mit caustischem Ammoniak, filtrirte dann die Flüssigkeit, und untersuchte sie mit Reagentien. Sie wirkte auf alle, die Gallus-Tinctur ausgenommen, bloſs als Ammoniak. Mit der Gallus-Tinctur aber entstand ein häufiger, gelblich-weiſser, gallertartiger Niederschlag, der sich frisch gefällt beym Zusatz von vieler Salzsäure gröſstentheils auflöste, nach dem Glühen aber weder von Salzsäure, noch von Schwefelsäure und Salpetersäure, wohl aber durch neues Glühen mit Kali aufgelöset wurde. Es war

also Kieselerde, die sich, was, meines Wissens, noch kein Chemiker bemerkt hatte, durch langes Digeriren mit caustischem Ammoniak zum Theil darin aufgelöset hatte, und die, was ebenfalls noch von Keinem wahrgenommen worden, von der Gallus - Tinctur aus neutralen, oder auch etwas mit Alkalien übersättigten Flüssigkeiten gefällt wurde. Ich untersuchte nun die kalischen Laugen, die ich durch die Behandlungen des Rückstandes mit kohlensaurem Kali durch Glühen erhalten hatte. Alle gaben mit Gallus - Tinctur, beym Zutröpfeln von etwas Essigsäure, gallertartige Niederschläge, und in allen fand ich nichts als Kieselerde. Auch der oben durch Ammoniak gefällte, und mit Ammoniak digerirte, Niederschlag wurde durch ferneres Behandeln mit caustischem Kali ganz in Kieselerde und Eisenoxyd zerlegt. Man darf also kaum mehr zweifeln, dafs der in Säuren so schwerauflösliche Rückstand aus Kiesel - Metall und Eisen bestand, welche Verbindung erst nach gänzlicher Verwandlung des Kiesel-Metalls in gallertartige Kieselerde vollkommen getrennt werden konnte.

6 *Versuch.*

Da in den Versuchen von *Berzelius* und *Stromeyer* es der Kohlenstoff war, der die Kieselerde in den metallischen Zustand versetzte, so untersuchte ich, ob auch in unserer Metall-Masse Kohlenstoff vorhanden wäre. Zu dem Ende brachte ich 100 Gran unserer sehr verkleinerten Metall-Masse mit 300 Granen Salpeter in einer kleinen Glas-Retorte zum Glühen, und leitete den Hals der Retorte in eine mit Kalkwasser gefüllte Flasche, die ich, da-

mit die durch Zersetzung des Salpeters entstehenden, im Wasser unauflösbaren Gase entweichen konnten, nicht ganz verschloſs. Während des Glühens der Masse wurde das Kalkwasser getrübt, und als ich in das Retörtchen, nachdem die Mischung ein paar Stunden lang geglühet, 1 Quentchen verdünnte Schwefelsäure goſs, das Retörtchen schnell ins Kalkwasser leitete, und die darin enthaltene Flüssigkeit ins Kochen brachte, und einige Zeit darin unterhielt, so erhielt ich einen häufigen Niederschlag, der vollkommen getrocknet $4\frac{1}{5}$ Gran wog. Mit verdünnter Salzsäure übergossen, brauste er stark auf, und verbreitete den der Kohlensäure eigenen stechenden Geruch, woran ich ihn als kohlensauren Kalk erkannte und wovon $4\frac{1}{5}$ Gran nach *Berzelius* $\frac{1}{2}$ Gran Kohlenstoff anzeigen.

Aus den so eben beschriebenen Versuchen erhellet, daſs unsere Metall-Masse aus Schwefel, Arsenik-Metall, Kiesel-Metall oder Silicium, Eisen und Kohlenstoff bestehe.

Um nun das quantitative Verhältniſs dieser Stoffe zu finden schritt ich zur chemischen Zergliederung, welche ich folgender Maaſsen veranstaltete.

Analyse.

1. 10 Quentchen, oder 600 Grane (Nürnberger Medizinal-Gewicht) von unserer mit vieler Mühe verkleinerten Metall-Masse glühte ich mit 30 Quentchen chemisch-reinen Salpeters im Platin-Tiegel mehrere Stunden lang, das heiſst, bis zur vollkommenen Zersetzung des Salpeters, weichte dann die erhaltene kalische Salz-Masse mit kochendem destil-

lirten Wasser auf, und schied das Aufgelöste vom Unaufgelösten durch Filtriren. Die Auflösung, die ich mit A bezeichnete, setzte ich einsweilen zur ferneren Untersuchung bey Seite, und glühte den Rückstand nochmals mit 30 Quentchen Salpeters bis zur vollkommenen Zersetzung des letztern, um auch die letzte Spur von Arsenik zu säuern, und so völlig von der übrigen Masse trennen zu können, was bey einem einzigen Glühen mit Salpeter nicht immer gelang, weichte dann die Salzmasse mit kochendem destillirten Wasser auf, schied das Aufgelöste vom Nichtaufgelösten durch Filtriren, fügte die erhaltene Flüssigkeit zu der früher erhaltenen mit A bezeichneten, bezeichnete den unaufgelösten Rückstand mit B und stellte diesen zur späteren Untersuchung bey Seite.

2. Die mit A bezeichnete Flüssigkeit sättigte ich mit Essigsäure, sie schien dadurch etwas von ihrer Helligkeit zu verlieren, was mich ein langsames Absetzen von etwas Kieselerde vermuthen liefs; ich dampfte sie daher bis auf 4 Unzen ab, und schied durch Filtriren den wirklich entstandenen gallertartigen Niederschlag, der, nach dem Glühen, 4 Gran wog, und sich wie reine Kieselerde verhielt.

3. Aus der von der Kieselerde befreyten neutralen Flüssigkeit, schlug ich die Schwefelsäure durch neutralen essigsauren Baryt nieder; der erhaltene schwefelsaure Baryt wurde durch Filtriren von der Flüssigkeit abgeschieden, gut ausgelaugt, getrocknet und geglüht; er wog nach dem Glühen $14\frac{1}{4}$

Gran, welche nach *Klaproth* 2 Gran Schwefel anzeigen *).

4. Aus der vom schwefelsauren Baryt befreyten Flüssigkeit fällte ich die Arseniksäure durch essigsaures Bley. Das wohl ausgelaugte arseniksaure Bley wurd durch mäſsiges Glühen getrocknet. Es wog alsdann $413\frac{1}{4}$ Gran, welche nach *Klaproth* 90 Gran Arsenikmetall enthalten.

5. Den beym 1sten Versuche mit B bezeichneten, zur ferneren Untersuchung zurückgestellten Rückstand behandelte ich mit Salzsäure. Diese lösete den gröſsten Theil davon auf; es blieb aber ein nicht auflöslicher Rückstand von violettbrauner Farbe. Diesen glühte ich mit dem dreyfachen Gewicht reinen, ganz mit Kohlensäure gesättigten kohlensauren Kali's im Silbertiegel eine Stunde lang, dann behandelte ich das nach dem Auslaugen mit destillirtem Wasser zurückbleibende Pulver wieder mit Salzsäure auf nassem Wege, und wiederholte diese abwechselnden Behandlungen dreymal nach einander; bey der 3ten Behandlung mit Salzsäure erstarrte die Flüssigkeit nach einer halben Stunde zu einer durchsichtigen gallertartigen Masse von gelber Farbe, und

*) Da in 600 Gran nur 2 Gran Schwefel enthalten sind, die Metallmasse so lange Jahre in der Nähe der Schwefelquellen gelegen war, ich auch nur Stücke, so von der Oberfläche der Masse genommen worden, auf die also nothwendig das Schwefelgas während so vieler Jahre gewirkt hatte, untersuchen konnte: so wäre es möglich, daſs, wenn man in Zukunft aus dem Innern der Masse genommene Stücke chemisch zergliederte, man keinen Schwefel vorfände.

nachdem ich diese nochmals leicht getrocknet, und mit kohlensaurem Kali geglühet hatte, blieb beym Auflösen nichts als etwas Eisen.-Oxyd zurück. Die erhaltenen kalischen Flüssigkeiten wurden nun alle zusammengeschüttet, mit Essigsäure gesättiget, bis auf 2 Unzen abgedampft, und filtrirt. Der auf dem Filter gesammelte, wohl ausgelaugte und geglühte Niederschlag wog 3 Gran und verhielt sich ganz wie Kieselerde; die durch Salzsäure erhaltenen Auflösungen wurden ebenfalls zusammengeschüttet, mit reinem, nach *Klaproth's* Methode bereiteten caustischen Kali gefällt, noch 4 Unzen überschüssige Kalilauge hinzugefügt, das Ganze in einer Glasflasche mit enger Oeffnung im Sandbade 4 Stunden gekocht, der Niederschlag durch Filtriren von der Auflösung geschieden, die Auflösung mit Essigsäure gesättigt, bis auf etliche Unzen abgedampft und filtrirt; auf dem Filtro blieb eine gallertartige Substanz zurück, die geglühet $2\frac{8}{10}$ Gran wog und sich ganz wie Kieselerde verhielt.

6. Der im 5ten Versuche, durch Fällung der salzsauren Auflösungen durch Kali, erhaltene, gut ausgelaugte und getrocknete Niederschlag wurde mit Oel angeknetet, und im verschlossenen Platintiegel eine Stunde lang geglühet; das herausgenommene Pulver wurde ganz vom Magnete angezogen, und wog 505 Grane. Es war metallisches Eisen.

7. Der Gehalt unserer Masse an Kohlenstoff wurde durch einen besondern Versuch (S. d. 6. Versuch der Vorarbeiten) aufs genaueste bestimmt; es erhellte daraus, dafs 100 Gran unserer Masse $\frac{1}{2}$ Gr. Kohlenstoff, also 600 Gran Masse 3 Gran Kohlenstoff enthalten.

Bemerkung über so eben beschriebene Analyse.

Ich hatte, wie bekannt, 600 Gran Masse zur Analyse angewandt, und erhielt, wie man bey der Aufnahme ersieht:

Schwefel	. . .	2.
Arsenik-Metall	.	90.
Kieselerde	. . .	$9\frac{8}{10}$.
Kohlenstoff	. .	3.
Metallisches Eisen		505.
Zusammen		$609\frac{8}{10}$ Gran.

Hiervon muſs aber der Sauerstoff der Kieselerde abgezogen werden, der nach *Stromeyer* in $9\frac{8}{10}$ Gran $5\frac{3}{10}$ Gran beträgt, so daſs die Menge des durch $9\frac{8}{10}$ Gran Kieselerde angezeigten Siliciums oder Kiesel-Metalls nur $4\frac{1}{2}$ Gran ausmacht. — Die $5\frac{3}{10}$ Gran Sauerstoff von $609\frac{8}{10}$ Gran abgezogen, lassen $604\frac{1}{2}$ Gran zurück, also nur einen Ueberschuſs von $4\frac{1}{2}$ Gran, der beym Eisen in etwas Kohle des zersetzten Oeles aufzusuchen ist.

600 Theile dieser Masse bestehen demnach aus

Eisen	. . . .	500,5.
Arsenik-Metall	. . . .	90.
Silicium oder Kieselmetall		4,5.
Kohlenstoff	. . . . .	3.
Schwefel	. . . . . .	2.
		600.

Allgemeine Schluſsfolge und Bemerkungen.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, daſs die Kieselerde in unserer Masse nicht als solche, sondern im metallischen Zustande zugegen ist; daſs von der frisch gefällten, noch naſs mit vielem caustischen

Ammoniak 48 Stunden lang digerirten Kieselerde, sich etwas darin auflöset; dafs diese Auflösung von der Gallus-Tinctur in gallertartigem Zustande gefällt wird, dafs auch die Auflösungen von etwas wenigem der frisch gefällten Kiesel-Gallerte in Salzsäure durch Gallus-Tinctur beym Zusatz von Ammoniak, und eben so die Auflösungen der Kieselerde in caustischem Kali durch Gallus-Tinctur beym Zusatz von einer Säure gefällt werden, welches zu wissen bey Untersuchungen von unbekannten Metallmischungen von höchster Wichtigkeit ist, indem man, bey Nicht-Berücksichtigung dieser Eigenschaften der Kieselerde, bey ähnlichen Metall-Mischungen, wie die unsrige, wenigstens viele vergebliche Arbeiten unternehmen würden, ja gar unter Umständen, wo sich mit dem Silicium oder Kieselmetall ein weniger charakterisirtes Metall als das Eisen ist, verbunden befände, leicht irrige Folgerungen machen könnte.

Schliefslich bemerke ich noch, dafs ich unter den Fragmenten unserer Metallmasse, einige, vom Ganzen verschiedene kleine Nieren wahrnahm, die durch ihr Aeufseres und ihre Härte dem Arsenikkies ähnlich waren, und auch wirklich mehr Arsenik, als die übrige Masse, enthielten.

Was endlich den Ursprung dieser Metall-Masse angehet, darüber läfst sich mit Bestimmtheit Nichts sagen; alle von *Chladni* angeführten Gründe, wodurch er zu beweisen sucht, dafs die von *Pallas*, *Rubin de Celis*, *von Humboldt* etc. etc. gefundenen Eisen-Massen weder auf nassem Wege entstanden, noch das Product einer künstlichen Schmelzung seyen, passen ebenfalls auf unsre Masse, indessen

hindert die grofse Verschiedenheit in den beiderseitigen Bestandtheilen, sie mit vorgenannten Massen in eine Classe zu setzen. Ich enthalte mich also eines Urtheiles über deren muthmafsliche Entstehung.

Nachträgliche Bemerkungen zur vorstehenden Analyse.

Die Beschreibung dieser gegen Ende des Jahres 1814 beendigten Analyse wurde, wörtlich so wie sie eben gegeben wurde, nebst einem Pracht-Stücke von unserer Metall-Masse zu Anfang des Jahres 1815 durch Sr. Excellenz unseren Herrn General-Gouverneur, Königlich-Preufsischen geheimen Staats-Rath Ritter *Sack* an die Berliner Universität abgeschickt; ich selbst übersandte gleichzeitig Stücke an Herrn Ober-Medicinal-Rath *Klaproth* und an Herrn Prof. *Weifs*, mit der Bitte an Ersteren, meine Versuche gütigst wiederholen zu wollen.

Im März-Monate 1815 erhielt ich durch Hn. Prof. *Weifs* ein Schreiben des Hn. Ober-Medicinal-Raths *Klaproth*, worin dieser mir seine, späterhin im 6. Bande seiner Beyträge zur chemischen Kenntnifs der Mineral-Körper S. 366—370 abgedruckte Analyse mittheilte.

Es erhellte aus dieser Analyse, dafs unsere Metall-Masse nur aus Eisen und Kohlenstoff bestehe, und durchaus keinen Arsenik enthalte.

Solch ein von dem von mir erhaltenen so auffallend verschiedenes Resultat setzte mich in Erstaunen, ich glaubte, der Platintiegel müsse den Arsenik

hergegeben haben *), erneuerte daher die vorgenannten Versuche (selbst mit Aufopferung eines Silbertiegels) durch Glühen unserer Masse mit Salpeter im Silbertiegel, erhielt aber wieder eine Salz-Masse, die mit Wasser aufgeweicht, und mit Essigsäure gesättiget **), durch schwefelhaltiges Wasserstoffgas leichtgelb und durch essigsaures Bley weiſs gefället wurde; die die Farbe des ammoniakhaltigen, schwefelsauren Kupferoxyds in die des Scheelschen Grüns umwandelte, sich dabey leicht trübte, dieſsmal aber nicht den starken grünen Niederschlag lieferte, den ich bey den ersten Versuchen erhalten hatte.

Ich war nun überzeugt, daſs mein Platintiegel an den erwähnten Erscheinungen keinen Antheil hatte, die nun einzig von unserer Metallmasse herrühren konnten; ich ersah aber zugleich bey den neuen Versuchen aus dem nunmehrigen Nichterhalten des häufigen grünen Niederschlags durch ammoniakhaltiges schwefelsaures Kupferoxyd, an dessen Stelle jetzt nur die von einer leichten Trübung begleitete Umwandlung der blauen Farbe in die Grüne wahrgenommen wurde, daſs das von mir zur ursprünglichen Analyse angewandte, in 100 Theilen 15 Theile Arsenik enthaltende Stück, das mit ammoniakhaltigem schwefelsauren Kupferoxyde den

*) Wie bekannt, bedient man sich eines Zusatzes von Arsenik bey Bearbeitung der Platin-Gefäſse. Ich dachte daher an die Möglichkeit eines Rückhaltes davon.

**) Die Sättigung muſs vollkommen seyn, weil bey einem Ueberschuſs von Kali das Schwefelhaltige Wasserstoffgas keinen Niederschlag bewirkt.

außerordentlich starken grünen Niederschlag lieferte, den Hr. Dr. *Lesoinne* und andere meiner Freunde, so denselben bey mir zu sehen Gelegenheit hatten, so oft bewunderten, vielleicht das einzige Stück war, was den Arsenik in so außerordentlicher Menge enthielt. Ich war aber auch durch jedesmaliges Eintreten der oben erwähnten Erscheinungen bey Wiederholung der Versuche vollkommen überzeugt, daſs ich es nicht mit bloſsem Eisen und Kohlenstoffe zu thun hatte, und schloſs daher nach wie vor auf Arsenik.

Was hätte mich auch in dieser Meinung wankend machen können? Vielleicht die Nicht-Verflüchtigung des Arseniks bey Löthrohr- und Röstungs-Versuchen? Aber dieser Umstand, der allerdings berücksichtiget zu werden verdient, schlieſst nicht die Anwesenheit des Arseniks aus, denn man braucht nur anzunehmen, daſs in unserer Metall-Masse das Arsenik-Metall so fest an das Eisen und Silicium gebunden sey, daſs der Wärmestoff diese Verbindung nicht zu trennen vermöge, so ist die Sache erklärt; und wer wird wohl in dieser Erklärung etwas Widernatürliches finden? Geht doch die Chlorine mit dem Ammoniak eine Verbindung ein, so der Wärmestoff schwer zu trennen vermag, wie viel leichter kann ein ähnlicher Fall bey festeren Stoffen eintreten?

Die Nichtverflüchtigung des Arseniks bey Löthrohr- und Röstungs-Versuchen beweist also die Abwesenheit des Arseniks nicht; wir wollen sehen, ob andere wirkliche Beweise für dessen Abwesenheit vorhanden sind.

Ich, meiner Seits, nehme bey zwey Versuchen Resultate wahr, die gegen das Daseyn des Arseniks in unserer Metall-Masse zu streiten scheinen; laſst uns sehen, ob sie die Abwesenheit des Arseniks auf eine genügende Weise darthun.

Wenn man nämlich in die durch Glühen unserer Metall-Masse mit Salpeter erhaltene, in Wasser aufgelöste, und mit Essigsäure gesättigte Salz-Masse, nachdem man durch essigsauren Baryt die gebildete Schwefelsäure abgeschieden *), salpetersaures Silber hineintröpfelt, so entstehet ein *weiſser* Niederschlag; wie bekannt, giebt aber das arseniksaure Kali mit salpetersaurem Silber einen *Braunen*, und man sollte doch vermuthen, daſs das in unserer Metall-Masse befindliche Arsenik-Metall durch Glühen mit Salpeter bis zur vollständigen Zersetzung des letzteren, in Arseniksäure hätte verwandelt werden müssen: indessen lieſs sich hierauf erwiedern, daſs wohl, durch Glühen von arseniger Säure mit Salpeter, *arseniksaures* Kali entstehe, daſs aber durch Glühen von so innig mit Silicium und Eisen verbundenen Arsenik-Metall mit Salpeter nur *arsenigsaures* Kali erhalten werde, weil theils die andern Metalle sich auf Kosten des Sauerstoffs des zersetzten Salpeters oxydiren müssen, theils auch das Arsenik-Metall selbst dessen schon eine beträchtliche Menge bedarf, um in arsenichte Säure verwandelt zu werden, so daſs kein Sauerstoff zur ferneren Säuerung übrig bleibt.

---

*) Dieſs Abscheiden der Schwefelsäure durch essigsauren Baryt ist auch bey allen früheren Versuchen, wo man

Schwerer scheint das Resultat des folgenden Versuches zu erklären: Wenn man nämlich von unserer Metall-Masse in Salpetersäure auflöset, die Auflösung bis zur Trockne abdampfet, das trockne Pulver mit trocknem caustischen Natron im Silbertiegel glühet, dann die erhaltene Salz-Masse in Wasser auflöset, die Auflösung mit Essigsäure sättiget, die gebildete Schwefelsäure durch essigsauren Baryt abscheidet, und dann in die filtrirte Flüssigkeit salpetersaures Silber hinein tröpfelt; so erhält man ebenfalls nur einen weissen Niederschlag *). So sehr aber dieses befremden muss, so lässt sich doch auch hiervon eine Erklärung geben, die mir selbst freilich nicht ganz genüget, die aber auch nicht ganz zu verwerfen ist. Da nämlich bekannt ist, dass Salpetersäure ohne Zusatz von Salzsäure die arsenige Säure nur schwer und langsam in Arseniksäure umwandelt, so möchte diess um so mehr der Fall seyn, wenn sie auf Arsenikmetall, in einer so festen Verbindung, wie die in Rede stehende ist, wirket. Es wäre daher möglich, dass auch hier das Arsenik-Metall nur in arsenige Säure verwandelt worden

---

sich des essigsauren Bleyes als Reagens bediente, geschehen, und nur der Kürze wegen nicht angeführt worden, da dieses Verfahrens ohnehin bey der eigentlichen Analyse so oft erwähnt wurde.

*) Die auf eben beschriebenem Wege erhaltene Flüssigkeit wird auch durch schwefelhaltiges Wasserstoffgas leicht gelb, und durch essigsaures Bley weiss gefället, auch verwandelt sie die schöne blaue Farbe des Ammoniak-haltigen schwefelsauren Kupferoxydes in die grüne.

wäre, wo dann nothwendig ein *weiſser* und kein *brauner* Niederschlag entstehen müſste.

Die Einwendungen, die gegen das Daseyn des Arseniks, nach meinen Einsichten, zu erheben wären, wären also, wo nicht gehoben, doch wenigstens einiger maſsen entkräftet; laſst uns nunmehr untersuchen, was man mit einiger Gewiſsheit aus dem Vorhergehenden schlieſsen könne.

Von dreyen Voraussetzungen ist Eine unumstöſslich wahr: entweder ist der in Rede stehende Stoff ein vom Arsenik verschiedener *bekannter* oder aber ein bisher *unbekannter Körper*, oder endlich wirklich Arsenik.

Ein vom Arsenik verschiedener *bekannter* Stoff ist er nicht, denn von allen bekannten Naturkörpern, auſser dem Arsenik, ist keiner, der vom schwefelhaltigen Wasserstoffgase lichtgelb gefällt wird, und keiner, der die blaue Farbe des Ammoniak-haltigen schwefelsauren Kupferoxyds in die des Scheelschen Grüns umwandelt.

Für einen bisher *unbekannten* von allen bekannten Körpern, also auch vom Arsenik verschiedenen Stoff kann ich ihn deſshalb nicht halten, weil er die Haupt-Eigenschaften des Arseniks besitzet, und die wahrgenommenen Abweichungen in den Resultaten einiger Versuche der Art nicht sind, daſs sie die Gegenwart des Arseniks durchaus ausschlössen, um so weniger, da diese der Anwesenheit des Arseniks ungünstig scheinenden Resultate sich, wie man bereits gesehen, auf eine, wenigstens nichts widersprechendes in sich enthaltende Weise, selbst zu Gunsten des Arseniks erklären lassen.

Mir scheint es also *Arsenik* zu seyn, der oben erwähnte Resultate hervorbrachte, um so mehr, da mehrere meiner Freunde und ich, bey Auflösung unserer Metall-Masse in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, den Knoblauch-Geruch deutlich wahrnahmen, und ich nach beendigter ursprünglichen, meistens in der Stube veranstalteten Analyse, von Erbrechen überfallen wurde, welches drey Monate fortdauerte und wol mit der letzten Krankheit des verehrungswürdigen Akademikers *Gehlen* eine Aehnlichkeit haben mochte.

Man wird sich vielleicht wundern, dafs ich in gegenwärtigem Nachtrage, nebst der Gegenwart des Arseniks in unsrer Metall-Masse, nicht auch zugleich jene des Siliciums vertheidigt habe. Diefs mufs indessen nicht befremden, denn das Silicium überging Hr. Ober-Medizinal-Rath *Klaproth* mit Stillschweigen, auf Arsenik aber hatte Er unsere Masse ganz besonders geprüfet, und keine Spur davon vorgefunden; hierauf mufste ich also antworten.

Was übrigens das Silicium angehet, so finde ich in den Stücken, so ich jetzt untersuchte, auch jene Menge nicht mehr vor, die das zur ursprünglichen Analyse angewandte, ebenfalls an Arsenik so reichhaltige Stück enthielt; ich erhalte aber noch immer einige Gran Kieselerde, wenn ich 10 Quentchen unserer Metall-Masse der Analyse unterwerfe. Uebrigens habe ich von mehreren im November und December 1814 mit dem an Arsenik und Silicium so reichhaltigen, etwa ein Pfund schweren Stücke angestellten Versuchen und Analysen, mehr als 30 Gran reiner Kieselerde gesammelt, und würde deren weit mehr gesammelt ha-

ben, wenn ich sie nicht bey jenen Versuchen, so zu andern Zwecken veranstaltet wurden, abzuscheiden unterlassen hätte.

Dem vorhergehenden zufolge bleibe ich fest der Meinung, dafs unser Metall-Block aus Eisen, Arsenik-Metall, Kiesel-Metall oder Silicium, Schwefel und Kohlenstoff bestehe, dafs die Mengen-Verhältnisse eben genannter Stoffe, und namentlich jene des Arseniks und Siliciums in verschiedenen Fragmenten unsrer Metall-Masse sehr abändern; dafs aber höchst wahrscheinlich sowohl Arsenik als Silicium in geringer Menge in der ganzen Masse enthalten sind, indem ich dieselbe, bey mehr als zwanzig mit, von verschiedenen Seiten des Blockes hergenommenen Stücken vorgenommenen Analysen, immer vorfand.

Da es nun für die Wissenschaft höchst wichtig ist, die Bestandtheile nuserer wahrhaft merkwürdigen Metall-Masse festzusetzen, die anhaltende Unpäfslichkeit des Herrn Ober-Medicinal-Raths *Klaproth* es diesem aber vielleicht nicht zuläfst, die ihm den 15. März 1815 unter Adresse des Herrn Professors *Weifs* neuerdings zugeschickte Masse auf dem von mir eingeschlagenen Wege auf Arsenik zu prüfen, so habe ich unterm 24. October 1815 Herrn Prof. *Stromeyer* durch Herrn Prof. *Vogel* von Rostock von unserer Masse zustellen lassen, auch davon schon früher an Herrn Prof. *John*, der mich mit einem Besuche beehrte, übergeben. Diese ausgezeichneten Gelehrten ersuche ich demnach, meine Versuche wiederholen zu wollen.

BEILAGE.

Versuche
über die
Auffindung einer wohlfeilen und brauchbaren Glasur auf englisches Steingut,

von

CHR. FUERCHTEG. HOLLUNDER zu Görlitz.

Nachstehende Versuche wurden auf Veranlassung des Besitzers einer Fabrik von sogenanntem englischen Steingut zu Codau in Böhmen unternommen, welcher für sein Fabrikat zwar schon eine Glasur-Composition besafs, deren seltsamen Zusammensetzung man es aber auf den ersten Augenblick ansah, dafs sie ohne läuternde Prüfung eines Sachverständigen aus dem arcanistischen Reichthum eines Werkmeisters zum andern übergegangen seyn mochte, und die er daher wegen ihrer Unzuverlässigkeit durch eine zweckmäfsigere, einfachere zu verdrängen wünschte, welches auch vollkommen gelang.

Ich wende mich daher, ohne weitere Umschweife, gleich zu den Arbeiten selbst, nachdem ich zuerst noch kürzlich die zu denselben erforderlichen Vorbereitungen berührt habe, wie folgt:

1) Ich bereitete auf die bekannte Art durch Infusion von käuflicher Pottasche mit gleichen Theilen kalten Wassers und Abdampfung der erhaltenen kalischen Lauge zur Trockne, ein reines Pottaschensalz.

2) Es wurden Scherben von Codauer Biscuit-Masse im blanken eisernen Mörsel fein pulverisirt, auf einer Glastafel mit Wasser zum unfühlbaren Pulver abgerieben, und zuletzt noch von diesem das Feinste durch Schlemmen abgesondert.

3) Eben so wurden Scherben von gutgebranntem, glasirtem Codauer Steingut behandelt; deſsgleichen auch:

4) Scherben von Meiſsner Porzellain, und endlich

5) ward eine Quantität Joachims-Thaler Mennige auf die erwähnte Art mit Wasser auf Glas fein gerieben, und dann geschlemmt.

Aus diesen einzelnen Bestandtheilen mischte ich nun folgende Versetzungen zum Glasiren zusammen, als:

1.

Pulverisirtes glattgebranntes Steingut 1 Theil
Mennige . . . . . . 5 —

2.

Pulverisirtes glattgebranntes Steingut 1 Theil
Mennige . . . . . . 4 —

3.

Pulverisirtes glattgebranntes Steingut 1 Theil
Mennige . . . . . . 6 —

4.

Biscuitscherbenpulver 1 Theil
Mennige . . . 5 —

5.

Biscuitscherbenpulver 1 Theil
Mennige . . 4 —

6.

Biscuitscherbenpulver 1 Theil
Mennige . . 6 —

7.

Meissn. Porzellainscherbenpulver 1 Theil
Mennige . . . . 6 —

8.

Meissn. Porcellainscherbenpulver 1 Theil
Mennige . . . . 4 —

9.

Pulverisirtes glattgebranntes Steingut 1 Theil
Kohlensalzsaures Bley*) . . 4 —
Mennige . . . . . 1 —

10.

Biscuitscherbenpulver 1 Theil
Kohlensalzsaures Bley 4 —
Mennige . . 1 —

11.

Meissner Porzellainscherbenpulver 1 Theil
Kohlensalzsaures Bley . . 4 —
Mennnige . . . . 1 —

Diese Compositionen wurden auf der Glastafel mit Wasser gut unter einander gerieben, dann mit noch mehr Wasser zur dünnen Breyconsistenz angerührt, und durch diesen dünnen Brey wurden nun Scherben von Codauer Biscuit-Geschirr, ungefähr 5 Zoll lang und 1 — 1½ Zoll breit hin-

*) Dieses weiter unten noch einmal vorkommende kohlensalzsaure Bley war bey der nach Scheelischer Art, jedoch mit einigen Modificationen veranstalteten Zerlegung des Kochsalzes mittelst Bleyglätte abgefallen, und hielt, da es nicht ausgesüſst war, neben dem salzsauren und kohlensauren Bley noch etwas freyes Natron, welches jedoch zu vorliegendem Zwecke nicht anders als vortheilhaft seyn konnte.

durch gezogen, wodurch sich die Glasur überall gleichförmig ansaugt, falls man nur bey diesem Handgriff mit einiger Gewandheit operirt; nur muſs man sich dabey wohl in Acht nehmen, daſs die Glasurmasse nicht zu dick aufliegt, sonst erscheint sie nach dem Brennen unangenehm gelb und voll kleiner Haarrisse. Die zu glasirenden Scherben waren mit arseniksaurem Kobald-Oxyd signirt und wurden zum Glattbrennen in sehr feuerbeständige Thontiegel, die von innen mit der nämlichen Glasurmasse überzogen, mit ebenfalls inwendig glasirten Deckeln versehen und gut lutirt waren (Kockers), doch ohne daſs, wie sich von selbst versteht, die einzelnen Streifen einander berührten, neben einander aufgestellt. Beym Glattbrennen dieser ersten Proben stellte ich zugleich noch folgende 3 Sätze zu den weiter unten mehr zu erwähnenden Glasuren zum Schmelzen mit in den Ofen, nämlich:

Satz I.

3 Loth feines Quarzpulver (es hatte einen gelblichen Schein, ich digerirte es deshalb mit salzsaurem Wasser, wodurch es nach dem Abwaschen und Trocknen bald schneeweis wurde).
3 Loth Potaschensalz
6 Loth Mennige.

Alles im Glasmörser wohl untereinander gerieben, dann im feuerfesten, bedeckten und lutirten Thontiegel, wie unten folgt, zu Glas geschmolzen.

Satz II.

5 Loth mit salzsaurem Wasser gebleichtes Quarzpulver
2½ Quentchen Potaschensalz.
1 Loth Kochsalz.
8 Loth Mennige.

Satz III.

6 Loth weiſses Quarzpulver.
3 Loth Kochsalz.
5¾ Loth Mennige.

Beyde wie N. I. zusammengerieben und geschmolzen.

Der zu diesem Gut oder Glattbrennen der glasirten Steingut-Scherben angewandte Ofen war im Wesentlichen dem kleinen Kunkelschen Glasofen gleich *). Die Tiegel standen auf einem Ziegelrost, durch welchen die Flamme des auf den untersten eisernen Roste eingelegten Holzes dieselben frey umspielen, und dann durch eine oben aufgesetzte 1 Elle hohe Esse abziehen konnte. Oberhalb der Tiegel war eine Muffel angebracht, deren vordere Oeffnung mit einem Deckel und Lutum luftdicht verschlossen werden konnte, und welche dazu diente, um während des Brandes von Zeit zu Zeit Proben nehmen, und so den Gang des Processes gehörig beurtheilen zu können, ohne ihn jedoch zu stören.

Jetzt wurden, wie schon erwähnt, von den ersten 8 Nummern der beschriebnen Compositionen von jeder 2 Scherben glasirt, und diese kamen nebst noch ein paar mit der alten Glasur-Masse der Codauer Steingut-Fabrik überzognen Biscuit-Scherben, in die wohl verschloſsnen Tiegel. Die Nummern 9, 10 u. 11 hingegen kamen mit noch einigen von den Compositionen 1—8 glasirten Probestückchen in die Muffel. Darauf lieſs ich allmählig das Feuer angehen und nach den Graden verstärkt unterhalten. Während dessen zog ich von Zeit zu Zeit aus der Muffel eine Probe, welche erstere ich jedoch augenblicklich wieder verschlieſsen lieſs. Zuletzt versetzte ich die Oeffnungen des Ofens mit Ziegelstücken, damit alles ruhig über Nacht erkalten konnte.

Resultate des Brandes.

Als am andern Morgen die Tiegel herausgenommen, geöffnet und die Scherben untersucht wurden, zeigten sich selbige folgendergestalt:

*) S. dessen Glasmacherkunst; in der vor mir liegenden Ausgabe, Frankfurt u. Leipzig 1679 steht die Abbildung Th. I. S. 208 u. 209 und die Beschreibung dieses Ofens Th. II. S. 138.

Nr. 1. Beide Scherben waren ungleich, gelblich, nicht genug geschmolzen; jedoch fanden sich einige Stellen daran ziemlich glatt und weifs.

Nr. 2. Durchaus ungleich, gelblich und grünlich.

Nr. 3. Verhielt sich im Ganzen genommen wie Nr. 1.

Nr. 4. War ebenfalls sehr ungleichförmig, gelb und fleckigt, so wie auch die folgende.

Nr. 6. Von diesem zeigte sich der eine Scherben ganz schlecht, schwarzgrau und rauh, indefs der andere fast durchaus gleich, weifs und glatt vollkommen mit einer Glasur überzogen war, die dem Muster an Güte gewifs nichts nachgegeben haben würde, hätte sie bey einem anhaltendern Feuersgrade vollständig fliefsen können. Unter allen war dieses Stückchen unstreitig am besten gerathen.

N. 7 u. 8 hatte es ebenfalls sehr an der zum Glattfliefsen nöthigen Hitze gefehlt: denn sie waren nicht genug geschmolzen, daher sehr gelbfleckigt, besonders Nr. 7; vor allen schien mir 8 am weifsesten zu seyn. Von

Nr. 9 — 11 liefs sich im Grunde nichts Bestimmtes angeben. Sie waren gröfstentheils vor der Zeit als Probe aus der Muffel herausgenommen, auch war der Verglasungsprocefs durch das beym wiederholten Oeffnen der Muffel unvermeidlich Statt findende Eindringen der äufsern kalten Luft gestört worden. Ich fand sie daher mit einem grünlichen, jedoch egalen, nur noch nicht völlig geschmolzenen Glase überzogen.

Im Ganzen genommen glaube ich, dafs schon dieser erste Brand viel erwünschtere Resultate würde ausgegeben haben, wäre nur das Feuer noch anhaltender gewesen. Für den Feuersgrad, der bey gegenwärtigem Versuche Statt fand, waren alle die angewandten Compositionen zu strengflüssig, und nur ein noch mehrere Stunden fortgesetztes ununterbrochenes Feuer würde sie haben bezwingen können. Denn auch die mit der alten Glasur der Codauer Fabrik überzognen Probe-Scherben waren aus demselben Grunde nicht vollkommen glatt geflossen.

Die zu den nun folgenden Versuchen, schon oben beschriebenen, mit eingesetzten Glasur-Sätze hingegen waren bey diesem Hitzegrade, wenigstens I u. II, vollkommen verglast, und ersterer zu einem durchsichtig bräunlich grünen, letzterer aber zu einem dergleichen gelblichgrünen Glase geschmolzen. Nr. III. war noch nicht vollkommen zum Glasfluſs gekommen, sondern nur zu einem sehr weiſsen mit einem Stich ins Grünliche spielenden Email zusammengesintert. Nr. I. wobey sich unten ein kleiner Bleykönig reducirt hatte, war von den dreyen das vorzüglichere. Indessen wurden alle dreye durch Absonderung der Tiegelstücken, darauf folgendes Pulverisiren im blanken eisernen Mörsel, Schlagen durch ein Haarsieb und endliches Veinreiben auf Glas, Abschlemmen und Trocknen vorbereitet, und auf die schon erwähnte Art durch Abreiben mit Wasser folgende neue Compositionen zum Glasiren daraus zubereitet:

1

Satz I für sich.

2

Satz II für sich.

3

Satz III für sich.

4

Satz I 3 Theile.
Mennige 1 Theil.

5

Satz II 3 Theile.
Mennige 1 Theil.

6

Satz III 3 Theile.
Mennige 1 Theil.

7

Satz I 2 Theile.
Mennige 1 Theil.

8

Satz II 3 Theile.
Mennige 1 Theil.
Biscuitscherbenpulver ½ Thl.

9

Satz III ½ Theil.
Mennige 2 —
M. Porzell. pulver 1 Theil

10

Satz I 2 Theile.
Mennige ½ Theil.

11

Mennige 3 Theile.
Geschlemmt. Quarzpulv. 1 Th.

12.

Satz I 2 Theile
Mennige 2 Theile.
Pulv. glattgebr. Steing. 1 Thl.

Nun wurden auf die schon oben bemerkte Art Codauer Biscuit-Scherben signirt, mit diesen Versetzungen glasirt und dann in die verschlossenen Tiegel aufgestellt. Hierbey dürfte es vielleicht nicht ganz überflüssig oder unnütz seyn, eines Versehens von mir Erwähnung zu thun, welches zwar eine an und für sich sehr bekannte Erfahrung betrifft, allein vielleicht doch hie und da einem Techniker noch zur Warnung dienen könnte, um nicht, wie es mir ging, viele Mühe und Arbeit vergebens aufzuwenden. Ob es mir gleichwohl bekannt ist, daſs das Kupferoxyd in hoher Temperatur hinsichtlich seiner Farbe sehr unbeständig ist, so glaubte ich doch nicht, daſs der hier angewandte Feuersgrad es so ganz und gar vernichten würde, wie es wirklich geschah, und signirte daher, da ich gerade kein Kobaltoxyd bey der Hand hatte, die Biscuitscherben mit schwarzem Kupfer-Peroxyd, fand aber nach dem Brande selbiges so völlig verschwunden, daſs auf den mehrsten Scherben nicht eine Spur von Signatur mehr zu sehen, auf den übrigen aber alles so in einander geflossen und unkenntlich war (zu welcher Erscheinung jedoch auch die Reaction der Bestandtheile der Glasur vieles beygetragen haben mochte), daſs ich mich, um zu sichern Resultaten zu gelangen, entschlieſsen muſste, den ganzen Proceſs von vorn an zu wiederholen, wobey ich mich zur Bezeichnung der Kobaltpräparate, die mir vor allen zu diesem Behuf am zweckmäſsigsten schienen, bediente. Doch ich kehre nach dieser kleinen Ausschweifung zu meinem Gegenstand zurück, und bemerke, daſs das Feuer zum Glattbrennen der eingesetzten glasirten Proben beynahe 2 Stunden länger als das erstemal unterhalten, und zudem noch die Wirkung des Ofens durch Verlängerung der Esse um ein Bedeutendes verstärkt worden war, so daſs ich von dieser Seite eines vollkommnen und erwünschten Erfolgs versichert seyn konnte.

Die Resultate dieses Brandes entsprachen jedoch auch ganz meinen Erwartungen. Bey weitem der gröſsere Theil

der angewandten Compositionen hatte eine Glasur geliefert, welche der Musterprobe vollkommen an die Seite gesetzt werden konnte; ja einige der gelungensten behaupteten vermöge ihrer höhern Weiſse noch einen bedeutenden Vorzug vor jener. Bey Betrachtung und Vergleichung der einzelnen Nummern unter einander, ergab sich folgendes:

Nr. 1. war gut geflossen, ohne Blasen, im Ganzen weiſs, nur an einigen Stellen schmutzig schwarzgrau.

Nr. 2. war sehr glatt geflossen und völlig blasenfrey, nur etwas haarrissig und stark ins Gelbe stechend, welche Fehler aber einzig der etwas zu dick aufgetragnen Glasur zuzuschreiben sind; sonst war diese Nr. eine mit von den besten.

Nr. 3. war sehr ungleich in Ansehung der Güte, an manchen Stellen schwarzgrau und nur unvollkommen geflossen, an andern wieder glatt, weiſs und völlig ohne Tadel. Mit

Nr. 4. und

Nr. 5. verhielt es sich im Ganzen genommen eben so. Ueberhaupt muſs ich bey dieser Gelegenheit eine Erscheinung, deren schon der verstorbene Richter (S. dessen Fortsetzung des chem. Handwörterb. von Bourguet im 4. Bd. mit d. Rubr. Porzellain, ächtes) Erwähnung thut, mit bemerkbar machen, welche ich bey diesen Versuchen im Kleinen, so wie in den Fabriken zu meiner groſsen Verwunderung häufig zu beobachten Gelegenheit hatte, nämlich daſs an ein und demselben Stück, in ein und derselben Kapsel nicht selten bey der Glasur die vollkommensten und wohlgerathensten Stellen neben den verdorbenen und miſslungenen dicht neben einander liegen, eine Anomalie, die ich mir so wenig zu erklären weiſs, als Richter, da hier scheinbar ganz identische Ursachen so verschiedne Folgen veranlassen.

Nr. 6. war schlecht geflossen, und schwarzgrau.

Nr. 7. war vortrefflich gerathen, völlig glatt geschmolzen, ganz gleich, die Glasur hatte sich fest mit der Masse des

Biscuits vereinigt, und war so schön weiſs und völlig ohne Haarrisse, daſs sie noch vor der Musterprobe den Vorzug verdiente, und gar nichts mehr zu wünschen übrig lieſs.

Nr. 8. war egal und glatt, nur noch nicht vollkommen geschmolzen.

Nr. 9. hingegen wieder sehr schön glatt und vollkommen geflossen, ohne Blasen und Haarrisse, nur etwas ins Gelbliche ziehend.

Nr. 10. so wie auch

Nr. 11. waren schlecht gerathen, ganz schwarzgrau, nicht geflossen und voll Blasen.

Nr. 12. ebenfalls fleckigt, grauschwarz und sehr unvollständig geschmolzen.

Die Resultate, die sich aus den ganzen aufgeführten Versuchen für die praktische Anwendung ergeben, sind meines Bedünkens kürzlich folgende:

Die Compositionen zur Glasur für englisches Steingut dürften sich zwar allerdings wie beym ächten Porzellain, aus der Biscuitmasse oder bloſsem Prozellainpulver mit einem Fluſs befördernden Mittel, der Mennige, in verschiedenen Verhältnissen vermiſcht, verfertigen lassen, allein sie sind sehr strengflüssig und in der Anwendung etwas unsicher, so daſs die aus den folgenden sub. I. II. und III. oben beschriebenen Glassätzen theils für sich ohne Zusatz, theils in verschiedenen Verhältnissen mit Mennige versetzt, verfertigten Compositionen bey weitem den Vorzug verdienen, indem sie, besonders Satz I und II in Verbindung mit noch etwas Mennige bey einem mäſsigern Feuer, welches jedoch zum Gutbrennen der Waare völlig hinreichend ist *), eine Glasur geben, deren Vollkommenheit für diesen Zweck nichts weiter zu wünschen übrig läſst.

*) Alle bey diesem Brande glasirten Scherben schlugen am Stahl Funken, und zeigten sich überhaupt eben so hart, als ein in der Codauer Fabrik glattgebrannter Probeteller.

Nachträge zu diesen Versuchen.

Obgleich wegen des erwünschten Erfolgs vorstehende Arbeiten als geschlossen angesehen werden können, so sey es mir doch erlaubt, noch einiges wenige hinzuzufügen, betreffend etliche wenige Versuche über denselben Gegenstand, welche nur eingeleitet wurden, dann aber wegen eingetretener Hindernisse unbeendigt bleiben mufsten, die jedoch hie und da einem denkenden Fabrikanten Veranlassung geben könnten, weiter darüber zu forschen, und vielleicht dadurch auf Thatsachen zu gelangen, welche für die technische Praxis nicht ganz unwichtig werden dürften.

Diese Arbeiten haben die Anwendung des Glaubersalzes zur Glasur zum Zwecke, eines Materials, welches in den neusten Zeiten durch die auf mannichfaltige Art versuchte Zugutemachung desselben zu einem von vielen Seiten für den technischen Chemiker sehr interessanten Gegenstande geworden ist.

Das Glaubersalz, dessen ich mich zu den folgenden Versetzungen bediente, war, so wie es als Rückstand von der Salzsäure-Bereitung abfällt, im entwässerten Zustande, hielt aber, wie diefs bey solchem Rückstande der Fall ist, etwas freye Schwefelsäure.

Folgendes sind nun kürzlich die Untersuchungen, die ich damit anstellte:

Glassatz I.		Glassatz II.		Glassatz III.	
Glaubersalz	2 Unz.	Glaubersalz	2 Th.	Glaubersalz	2 Th.
Quarzpulv.	4 —	Quarzpulv.	6 —	Cod. Biscuitp.	4 —

Diese Fritten wurden nach gehöriger mechanischer Vermengung etliche Stunden in bedeckten Tiegeln bey schwacher Rothglühhitze calcinirt, wodurch sie jedoch keine Veränderung zu erleiden schienen. Zu gleicher Zeit wurde noch folgende Glasurmischung mit bereitet, nämlich:

Satz IV.

Bleyweiſs (kohlen-salzsaures Bley)	112	Scrupel
Feines weiſses Kieselpulver .	24	—
Weiſses Glaspulver . . .	6	—

alles wohl untereinander gerieben.

Nun wurden alle 4 Tiegel bedeckt und lutirt dem 13 stündigen Feuer unsers Glattbrennofens übergeben und dann die dadurch erlittenen Veränderungen untersucht. Die Glasfritten I. II. III. waren nicht geschmolzen, sondern nur ganz lose zusammengebacken; auch schienen sie etwas grauer von Farbe, sonst aber dem äuſsern Ansehen nach wenig verändert zu seyn, als vor dem Brennen. Daſs aber trotz dem dennoch eine bedeutende Reaction der vermengten Stoffe auf einander während des Brennens Statt gefunden haben müsse, das bewies der merkwürdige Gewichtsverlust, welcher bey allen diesen 3 Fritten bis auf eine Kleinigkeit eben so viel betrug, als der Schwefelsäure-Gehalt in denselben, welche Entfernung des Schwefelsäure-Gehalts durch den Umstand noch mehr bestätiget wurde, daſs die mittelst heiſsen Wassers gemachten Extractionen dieser Fritten, (die, wie schon bemerkt, vor dem Brennen freye Säure hatten) jetzt die stärksten Anzeigen, besonders Nr. I. und II, auf freyes Natron gaben. Der Satz Nr. IV, aus dem ich, früher über diesen Gegenstand angestellten Arbeiten zu Folge, bey einem weniger heftigen und anhaltendem Feuersgrade, als dieſsmal, ein schönes weiſses Email erhalten hatte, war zu einem Homogenen, undurchsichtigen rothen Körper (mit einer schwachen Decke von grünem Glase und unter Absonderung eines $3\frac{3}{4}$ Quentchen schweren Bleykönigs) ganz von dem äuſsern Ansehen des künstlichen Purpurino von Lampadius*), zusammmengeschmolzen; ein mir ganz unerwarteter Erfolg, den ich nur einer Verunrei-

*) Vergl. *Gehlens* Journ. für Ch., Phys. und Mineral. 7 Bdes 4tes Heft S. 718.

nigung des gebrauchten, aus sächsischer, also kupferhaltiger Glätte durch Zerlegung mit Kochsalz bereiteten Bleyweiſses, und vielleicht dem anhaltenden heftigen Feuer, wodurch sich der gröſste Theil des Bleyes auf Unkosten des Kupfers desoxydirte, beymessen kann.

Diese Glassätze oder Fritten Nr. I. II. u. III. wurden nun wie die übrigen auf Glas mit Wasser fein abgerieben und darauf geschlemmt und getrocknet und nachstehende Glasuren daraus zusammengesetzt:

a.

Mennige 1 Theil.
Fritte I ½ Theil.

b.

Mennige 1 Theil.
Fritte I 1 Theil.

c.

Mennige 1 Theil.
Fritte I ½ Theil.
Codauer Biscuitpulv. ¼ Theil.

d.

Mennige 3 Theile.
Fritte I 2 Theile.
Meiſsner Porcellan-Scherben-Pulver ½ Theil.

e.

Nr. *a* mit Fritte II *).

f.

Nr. *b* mit Fritte II.

g.

Nr. *c* mit Fritte II.

h.

Nr. *d* mit Fritte II.

i.

Nr. *a* mit Fritte III.

k.

Nr. *b* mit Fritte III.

l.

Nr. *c* mit Fritte III.

m.

Nr. *d* mit Fritte III.

Mit diesen Glasuren nun wurden, wie die erstenmale, Scherben von Codauer Biscuit überzogen und in verschlossenen Kapseln in den Glattbrennofen eingesetzt. Da jedoch

*) Das heiſst: Mennige 1 Theil
Fritte II ¼ Theil.

bey diesem Brande durch ein Versehen der Feuersgrad gegen die vorigen male sehr schwach war, so liefsen sich keine ganz sichern Folgerungen daraus ziehen; jedoch ergab sich so viel, dafs alle diese Glasuren, von denen sich in der That mehrere zu einem schicklichen Ueberzuge für verfeinerte Töpferarbeit zu eignen scheinen, doch zum vollkommnen Glattfliefsen wieder eines hohen und anhaltenden Feuergrades bedürfen.

Noch endlich wurden bey diesem letzten Gutbrennen 3 neue Fritten, zusammengesetzt aus:

I.	II.	III.
Glaubersalz 1 Thl.	Glaubersalz 1 Thl.	Glaubersalz 4 Thl.
Quarzpulver 1 —	Cod. Bisc. P. 1 —	Quarzpulver 1 —
		Töpferthon 1 —

nach vollständigem Zusammenreiben und vorbereitender mehrstündiger Calcination bey schwacher Rothglühhitze dem Feuer mit übergeben. Schon nach der ersten vorbereitenden Calcination hatten alle 3 eine röthliche Farbe angenommen, die besonders bey Nr. III sehr intensiv war, und schon ins Braunrothe überging, und nach dem Brennen im Glasur-Ofen hatte sich diese Farbe bey Nr. II und besonders Nr. III eher noch verstärkt, als vermindert; sonst waren sie im äufseren Zusammenhange und Ansehen wenig verändert, nur etwas, und zwar am stärksten Nr. III zusammengebacken. Nr. I hingegen verhielt sich anders. Es war zu einer schönen grünlichweifsen, sehr festen, glasartigen Masse, die unten am Boden in einigen dünnen Splittern schon in ein apfelgrünes Glas überging zusammengesintert, und pulverisirt und mit Wasser infundirt, gab dieses starke Anzeigen auf freyes Natron. Zwar fand diese Erscheinung auch bey Nr. II und III Statt, jedoch in etwas geringerm Grade, besonders bey II. Uebrigens war der Gewichts-Verlust durchs Brennen bey allen dreyen wieder charakteristisch, und wie bey den ersten Versuchen dem Schwefelsäuregehalt der Com-

positionen bis auf ein Geringes entsprechend. Ich würde diese, den Gehlenschen Glasschmelzungsversuchen *) sehr verwandte und mit ihnen zu meinem gröfsten Vergnügen sehr übereinstimmenden Arbeiten gern weiter verfolgt haben, um dadurch auch für den vorliegenden Zweig des Fabrik-Wesens noch einige nützliche Thatsachen zu entwickeln, wäre ich nicht durch eintretende Hindernisse davon abgehalten worden. Indefs dürfte es auch für den blofs empirischen Arbeiter nicht schwer seyn, selbige nun vollends auszuführen, wenn die Glasur-Versetzungen daraus mit geringen Modificationen nach den oben angegebenen Formeln bereitet werden. Besonders geeignet scheint mir Nr. I., da seine Bestandtheile schon bey so mäfsigem Feuer sich zu einer der Glasnatur sehr nähernden Masse vereinigt hatten. Auch dürfte vielleicht blofses fein abgeriebnes und geschlemmtes weifses Glaspulver entweder für sich, oder in verschiedenen Verhältnissen mit Mennige versetzt, eine eben so gute Glasur für das verfeinerte Töpfergeschirr abgeben, als nach *Chaptals* Vorschlage bey der gemeinen irdenen Waare das gemeine Glas diesen Dienst verrichtet; wenigstens wird ein solches weifses Glaspulver für sich und in Verbindung mit Mennige von der Biscuit-Waare sehr gut und gleichförmig angenommen, und ich zweifle an einem erwünschten Erfolge kaum.

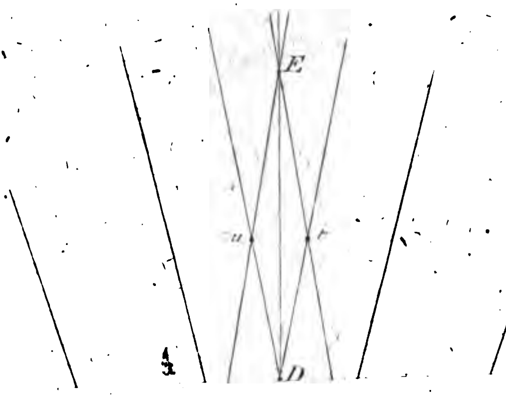
Alle diese Erfahrungen schienen mir einer Bekanntmachung nicht ganz unwerth zu seyn, defshalb, weil sie sich ihrer Einfachheit und leichten Ausführbarkeit wegen von vielen der schwerfälligen Künstler-Formeln vortheilhaft unterscheiden, und die ganze Operation des Glasirens auf allgemeine Grundsätze zurückführen, als durch welche Behandlung allein das Fortschreiten und die Ausbildung so-

*) *Schweigger* N. Journal für Chemie und Physik 1811. 2. Bandes 1. Heft.

wohl dieses als aller übrigen Zweige des Manufactur- und Fabrikwesens wahrhaft und wesentlich befördert werden kann.

Nachschrift vom Prof. Döbereiner.

Möchte es dem geschickten und kenntnifsreichen Verf. der vorstehenden interessanten Abhandlung gegönnt seyn, seine hier mitgetheilten Versuche über das Glasiren des Steinguts im Grofsen zu wiederholen, weiter zu verfolgen und im letzten Falle die Lehre von den bestimmten Mischungs-Verhältnissen der einfachen und zusammengesetzten Substanzen als Leitfaden für die Zusammensetzung der Glasurmasse u. s. w. zu benutzen. Von dieser Lehre müssen wir uns jetzt bey allen technisch-chemischen Operationen leiten lassen, wenn wir den gröfsten Gewinn ziehen und unsern Erzeugnissen den höchsten Grad der Vollkommenheit geben wollen. In meiner *Darstellung der Verhältnifszahlen der irdischen Elemente* sind auch die Verhältnisse, in welchen Kiesel und Kali, Kiesel und Bleyoxyd u. s. w. sich mit einander verbinden, angegeben, und man wird sich derselben mit Nutzen bey Verfertigung der Glasur, des Glases u. s. w. bedienen können.


E
u
t
D

Untersuchungen einiger in der Nähe von Fahlun gefundenen Fossilien,

von

JOH. GOTTLIEB. GAHN u. JACOB BERZELIUS.

(Uebersetzt von Dr. *Christ. Gottl. Gmalie* gegenwärtig in Stockholm.)

1. *Finbo.*

Vor mehreren Jahren, da die Ergiebigkeit der mit Quarz gemengten Erze auf der St. Kupferbergs-Grube minder bedeutend war, brachte Hr. *Joh. Heinrich Gahn jun.* von einem ⅜ Meilen von Fahlun, nicht weit von Myckelmyra, dicht an der Landstrafse belegenen Quarzbruch, Quarz zum Schmelzen aus. Nebst dem Quarz kamen an dieser Stelle Mineralien vor, die durch die Versuche, welche *Joh. Gottlieb Gahn* damit anstellte, als solche befunden wurden, die man theils vorher nicht kannte, theils von seltenerer Art waren. Zu den letzteren gehörte der *Gadolinit* oder *Ytterit*, der jedoch nur in kleineren Körnern sich fand, und eine eigene Art von Zinnstein, der sich auch selten anders, als in kleinen Körnern

eingesprengt vorfand. Zu den unbekannten gehörte der *Pyrophysalith*, dessen Zusammensetzung seitdem von *Hisinger* und mir untersucht wurde, nebst einer weifsen, strahligt krummblättrigen, feldspathartigen Steinart, die von *Hedenberg* analysirt wurde. Die Stelle bekam durch diese Mineralien eine Art von mineralogischer Ruchtbarkeit, und wurde von allen fremden Mineralogen, die nach Fahlun kamen, aufgesucht. Hr. *J. G. Gahn* fuhr fort, ein und das andere mal diese Mineralien auszubrechen, und die Stelle erhielt den Namen *Finbo*-Schürfen, weil *Finbo* der erste an der Landstrafse belegene Hof ist, auf den man von diesem Bruch aus stöfst, ob er gleich beynahe ¼ Meile entlegen ist.

Der Quarzbruch selbst ist, so weit man aus seinem gegenwärtigen Zustande schliefsen kann, ein in Gneis aufsitzender, mehrere Ellen mächtiger, nach Nordwest streichender Gang. Wir nahmen uns vor, während des Sommers 1814, die Mineralien, die hier vorkommen, genauer, als bisher geschehen war, zu untersuchen, und so weit die Zeit es gestattete, durch die chemische Analyse die Art eines jeden Fossils zu bestimmen; und ob wir gleich keine vollständige Untersuchung von allen liefern konnten, so hoffen wir doch, dafs unsere Arbeiten die Aufmerksamkeit der Mineralogen verdienen werden. Wir liefsen einen ansehnlichen Theil sowohl von der Gneis-Masse selbst, als von dem Quarz ganz sprengen, und überzeugten uns dadurch, dafs es allein der Quarzgang selbst ist, der die Mineralien führt, von denen wir hier sprechen werden.

1) *Gadolinit*, auch *Ytterit* genannt. Er kommt hier in Quarz eingesprengt vor in der Form kleiner Körner, die selten die Gröfse einer Erbse übersteigen; zuweilen wurde er von der Gröfse einer Haselnufs gefunden. Beynahe alle umgiebt von aufsen eine verwitterte Rinde, welche roth ist, ähnlich dem Eisen-Rost, und welche verursacht, dafs der Stein leicht aus seiner Mutter herausfällt, wenn man wünscht, dieser eine passende Form zu geben. Bisweilen fanden sich Spuren von Krystallisationen, die jedoch immer unvollkommen waren, aber auf die Figur eines Octaeders schliefsen liefsen. Zuweilen scheinen die Krystalle im Querbruch fünfseitige Prismen zu seyn, wenn aber dann und wann ein solcher sich losmachen läfst, so findet man kein Zeichen eine Krystallisation, wenn das ganze Stück seiner Länge nach betrachtet wird. Uebrigens macht die auf der Oberfläche sitzende verwitterte Rinde, dafs man wenig auf die Form der bey Finbo vorkommenden Gadolinite schliefsen kann. Sie gleichen im übrigen sowohl ihren äufseren Kennzeichen als ihrem Verhalten vor dem Löthrohr nach den bey Ytterby vorkommenden Gadoliniten so vollkommen, dafs man kein Bedenken tragen kann, sie als dasselbe Fossil anzusehen. Pulverisirt werden sie von den Säuren mit Zurücklassung der Kieselerde aufgelöst, und die Säuren nehmen Yttererde, Eisen, Oxydul, und wie wir weiter unten sehen werden, auch Ceroxydul auf.

Was die quantitative Zusammensetzung dieser Gadolinit-Art betrifft, so verweise ich auf die Gadolinite im Anhang.

2) *Pyrophysalith.* Hiebey verweise ich auf die Zusammensetzung des Topas-Geschlechtes in der Beylage.

3) *Flufsspath*, theils dunkel violet, entweder in kleinen 3 seitigen Prismen crystallisirt, oder blofs als pfirsichblüthrother Anflug auf andern Mineralien, theils grünlicht, halbklar und derb. Der letztere zeichnet sich dadurch aus, dafs wenn er vor dem Löthrohr in Gyps aufgelöst, und einem starken Reductionsfeuer ausgesetzt wird, er einen Geruch nach Arsenik verbreitet. Der Arsenik-Gehalt zeigt sich auch, wenn das geschlämmte Fossil mit Salzsäure digerirt, und hierauf ein Strom geschwefelten Wasserstoffgases durchgeleitet wird, wobey ein wenig Schwefel-Arsenik gefällt wird. Auch zeigt er sich, wenn das Fossil durch Schwefelsäure im Ueberschufs zerlegt, und die freye Säure mit Wasser ausgezogen wird; wird dann caustisches Ammoniak hinzugesetzt, so fällt eine geringe Menge eines weifsen flockigten Pulvers nieder, welches ein Gemenge von arseniksaurem Kalk mit wenig Manganoxydul ist, und welches nicht 2 Procente des Gewichts des Flufsspaths beträgt.

4) *Yttrocerit.* So nennen wir ein neues bey *Finbo* vorkommendes Fossil, welches der Analyse zufolge, die wir damit angestellt haben, aus flufssaurer Kalkerde, flufssaurem Ceroxyd und flufssaurer Yttererde besteht, und das sich daher sowohl durch die Seltenheit einiger seiner Bestandtheile, als durch die unerwartete Verbindung, worin diese vorkommen, auszeichnet. Die Farbe variirt; sie ist entweder dunkelviolett oder grauroth, oder weifs oder

grau; sehr oft bey derselben Stufe an verschiedenen Lagen abwechselnd. Auf der Oberfläche ist es bisweilen verwittert, und dann mehrentheils weiſs. Es ist derb, ohne äuſsere Zeichen einer Krystallisation. Es hat ein halbkrystallinisches blättriges Gefüge von mehrfachem Durchgang der Blätter. Die Masse des Steins setzte sich zu verschiedenen Zeiten in verschieden gefärbte Schichten ab, die sich, wie wir bey einem und dem andern Exemplar fanden, nach der Gestalt der Unebenheit richteten, in welche die Masse, als eine weiche eingedrückt wurde. Der Bruch ist im allgemeinen eben, auf den natürlichen Durchgängen des Steins glänzend, im Querbruch weniger glänzend. Es ist undurchsichtig, auch an den Kanten.

Wird vom Messer und vom Quarz geritzt, aber ritzt leicht den Fluſsspath, der seinerseits eine polirte Fläche des Yttrocerits nicht ritzt.

Es kommt in Quarz eingesprengt vor, in regelmäſsigen Stücken von unbestimmter Form, vom dünnen Anflug bis zu ½ Pfund schweren Klumpen.

Es ist jedoch minder häufig, als irgend ein anderes bey *Finbo* brechendes Fossil.

Sein specif. Gewicht ist 3,447. Vor dem Löthrohr verliert es seine Farbe, ehe es glüht, wird weiſs oder beynahe weiſs, mit einem Stich ins Rothe. Für sich selbst ist es unschmelzbar; mit einen Zusatz von Gyps schmilzt es aber zu einer Perle, die jedoch bey keinem Grad der Hitze klar wird, wie dieses mit dem Fluſsspath der Fall ist. Das Kügelchen ist nach dem Abkühlen weiſs. In einer Glasröhre vor der Lampe erhitzt, phosphorescirt es nicht,

riecht etwas brenzlicht, giebt eine Spur von Feuchtigkeit und wird farbenlos. Die violette Farbe scheint daher nicht von metallischer Natur zu seyn. Als feines Pulver wird es leicht von kochender Salzsäure ohne Rückstand und mit gelber Farbe aufgelöst.

Von der Schwefelsäure wird das Steinpulver mit Leichtigkeit unter Entwicklung von Wärme und mit Aufbrausen zersetzt. Die Zersetzung geht viel leichter, als bey gewöhnlichem Flufsspath, vor sich. Die zersetzte Masse ist tief orangegelb, und wird durchs Glühen weifs. Die rückständige Masse hat einen mehligten, aber zugleich zuckersüfsen Geschmack.

A.

1. 200 Probier-Mark (= $6\frac{1}{2}$ Gramm:) geschlämmtes und geglühtes Pulver von auserlesenen lichteren Stücken des Steins wurden mittelst concentrirter und in der Glasretorte umdestillirter Schwefelsäure zersetzt. Die Masse wurde bis zur Verjagung des gröfsten Theils der Säure abgeraucht, der pomeranzgelbe Rückstand geglüht, worauf er zu wiederholten malen mit Wasser ausgekocht wurde, dem ein wenig Salzsäure beygemischt war, bis der zurückbleibende Gyps völlig farbenlos war. Der auf dem Filtrum gesammelte Gyps wog geglüht $208\frac{1}{3}$ Prob. M.

2. Die Auflösung wurde mit caustischem Ammoniak gefällt; der weifse voluminöse Niederschlag aufs Filtrum genommen und mit Wasser wohl ausgewaschen. Während des Trocknens wurde er gelb, und durchs Glühen dunkel rostgelb. Er wog 52 P. M.

In Salzsäure löste er sich mit gelber Farbe, und unter langsamer Entwickelung von oxydirt salzsaurem Gas auf. Die Auflösung hatte einen zuckersüſsen zusammenziehenden Geschmack, und wurde von caustischem Kali, das in groſsem Ueberschuſs zugesetzt wurde, mit weiſser Farbe gefällt; die durchfiltrirte klare Flüssigkeit, mit einer Säure neutralisirt, lieſs nichts fallen, auch wenn sie zuerst mit Säure übersättigt und nachher mit caustischem Ammoniak versetzt wurde.

3. Die Auflösung, aus welcher diese Erde gefällt war, wurde zur Trockne abgedampft, und die trockne Masse geglüht. Sie wog 23,3 Prob. M. Salzsäure, mit der sie behandelt wurde, nahm eine, jedoch nicht wägbare Spur Manganoxyds daraus auf, dessen Natur aber sich sowohl dadurch zu erkennen gab, daſs es sich an der Luft schwärzte, als durch die Farbe, die es dem Phosphor-Salz vor dem Löthrohr ertheilte, wenn das geschmolzene Kügelchen mit etwas Salpeter angerührt wurde.

4. Der in 1. erhaltene Gyps wurde mit einer Lauge von basisch kohlensaurem Kali kochend zersetzt; der zurückbleibende kohlensaure Kalk löste sich mit Zurücklassung eines geringen Theils auf, welcher nach wiederholter Behandlung mit der Lauge weiter zersetzt wurde, und sich nun ohne Rückstand in Salpetersäure auflöste. Die Auflösung der Kalkerde in Salpetersäure wurde mit caustischem Ammoniak versetzt, wodurch sich noch ein kleiner Theil einer Erde, die der in 2. erhaltenen glich, ausschied. Sie wog geglüht 2,66 P. M.

Da diese Analyse ohne einen besonders bedeutenden Verlust muſs können gemacht worden seyn,

so dürfte das Fehlende als Flufssäure angesehen werden können. Dafs es Flufssäure in ihrem reinen Zustand, und nicht kieselhaltige Flufssäure (*acidum silicio-fluoricum*) war, wurde auf folgende Art ausgemacht: Ein gegebenes Gewicht geschlämmten Pulvers von reinem Yttrocerit wurde in einem Platinatiegel mit Schwefelsäure gemengt; auf dem Tiegel war zuvor ein genau schliefsender Deckel von Silber luftdicht mit einer Mischung von Bernsteinfirnifs und chemisch reiner, gebrannter Alaunerde festgekittet; in eine am Deckel angebrachte Oeffnung wurde eine silberne Röhre festgeschraubt, und die sich entwickelnde Säure in einem Silbertiegel in einer Lösung von Borax aufgefangen, welche, ohne eine bemerkbare Portion Kieselerde abzusetzen, in ein neutrales Fluoborat von Natrum verwandelt wurde, das auch durch Einkochung keine Kieselerde absetzte.

Das Resultat dieser Analyse ist daher: 231,66 P. M. Gyps, welcher, nach Abzug der 2,66 P. M. Erde, 229 P. M. Gyps macht, die 95,26 P. M. oder 47,63 Proc. Kalkerde vom Gewicht des Steins entsprechen; 52 + 2,66 = 54,66 P. M. oder 27,33 Proc. einer eigenen Erde, wornach für die Flufssäure 50,08 oder 25,04 Proc. übrig bleiben.

B.

Um es aber nicht bey einem einzigen Versuch bewenden zu lassen, wurde die Analyse noch einmal mit geschlämmtem Pulver von auserlesenen violetten Stücken des Steins wiederholt. 100 Th. davon verloren durchs Glühen 3,45 Proc. an Gewicht, welche wenn der Versuch in einer Retorte gemacht wurde,

als bloſses Wasser befunden wurden. Das gebrannte Pulver war nun völlig gleich dem des weniger gefärbten Steins, und verlor bey wiederholtem stärkeren Glühen im Platintiegel nichts mehr am Gewicht.

100 P. M. geglühtes Pulver gaben, bey einer mit der angeführten völlig gleichen Behandlung 117,7 P. M. Gyps, welche 48,85 Proc. Kalkerde entsprechen, 26,63 P. M. der eigenthümlichen Erde, wornach für die Fluſssäure 24,52 P. M. übrig bleiben. In einem noch andern Versuch wurden 50 Proc. Kalkerde nebst 24,55 Proc. der eigenen Erde erhalten.

Um die Natur dieser eigenen Erde zu untersuchen, wurde sie mit andern verglichen, welche die Eigenschaft haben, süſse Salze zu bilden. Sie konnte nicht Bleyoxyd seyn, weil sie mit Schwefelsäure ein lösliches Salz gab; sie konnte eben so wenig Beryllerde oder Alaunerde seyn, weil sie sich in caustischem Kali nicht auflöste. Es blieb daher übrig, auf Yttererde und Ceroxyd zu rathen, von welchen beiden sie ein Gemenge zu seyn schien, weil sie beym Brennen nicht so stark gefärbt wurde, wie dieſs der Fall müſste gewesen seyn, wenn sie reines Ceroxyd gewesen wäre.

Um diese beiden vermutheten Stoffe von einander zu trennen, wurde eine kleine Portion der Erde in Salpetersäure aufgelöst, zur Trockne abgeraucht, und bis zur Verjagung der Säure geglüht. Die rothgelbe Masse wurde mit Essig digerirt, in der Meinung, dieser werde das Ceroxyd zurücklassen; aber beide wurden davon, mit gelber Farbe, aufgelöst.

Da das Ceroxyd mit Schwefelsäure und Kali ein schwerlösliches Salz giebt, so glaubten wir, uns dieses Mittels zu ihrer Trennung bedienen zu können. Wir mischten daher eine Auflösung der Erde in Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kali, und erwärmten die Mischung, wobey sich ein weiſses krystallinisches Pulver absetzte. Da wir aber zugleich das Verhalten der Yttererde unter gleichen Umständen untersuchten, so fanden wir, daſs auch sie mit Schwefelsäure und Kali ein minderlösliches Doppelsalz bildete. Das Yttererdesalz ist jedoch löslicher, als das Ceroxydsalz, so daſs, wenn wir das, was sich zuerst absetzte, besonders nahmen, und durch Zusatz von kohlensaurem Alkali zersetzten, ein kohlensaures, unauflösliches Salz erhalten wurde, das sich im offenen Feuer ziegelroth brannte, und vor dem Löthrohr alle Eigenschaften des Ceroxyds zeigte. Wurde dieses ziegelrothe Oxyd mit Schwefelsäure übergossen, so wurde eine citrongelbe Auflösung erhalten, welche, wenn die Mischung nach einer stundenlangen Digestion abgekühlt wurde, in kleinen undeutlichen citrongelben Krystallen anschoſs, völlig ähnlich denen des sauren schwefelsauren Ceroxyds. Wurde das ziegelrothe Oxyd mit Salzsäure übergossen, so löste es sich, gleich dem Ceroxyd, mit Entwicklung von oxydirt salzsaurem Gas auf. — Wurde der Theil der Flüssigkeit, aus welchem das schwerlösliche Doppelsalz einem groſsen Theil nach angeschossen war, mit caustischem Ammoniak gefällt, so wurde eine weiſse Erde erhalten, die beym Trocknen nicht gelb wurde, die beym Brennen in einem offenen Gefäſs sich nur schwach färbte, und die mit Schwefelsäure ein

süfses, in schiefen Rhomboedern krystallisirendes Salz gab, wodurch also die weifse Erde die Eigenschaften der Yttererde zeigte.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dafs die erhaltene Erde wirklich ein Gemenge von Ceroxyd und Yttererde war, so blieb uns noch übrig, das Verhältnifs auszumitteln, in dem sich beide gemengt fanden.

Eine gesammelte Masse von 145 P. M. geglühter Erde wurde in Essig aufgelöst, worauf die Lösung durch kohlensaures Ammoniak gefällt wurde, das in grofsem Uebermafs zugesetzt und damit einige Zeit in Berührung gelassen wurde. Das unaufgelöste wurde im bedeckten Kolben mit einer neuen Quantität kohlensauren Ammoniaks digerirt, welches nur eine geringe Menge davon auflöste, die aber, wie die erste ammoniakalische Lösung, nach der Hand gelblich wurde. Das unaufgelöste wurde aufs Filtrum genommen und geglüht. Es gab 70,65 P. M. ziegelrothes Ceroxyd, das jedoch nicht frey von Yttererde war.

Die Auflösung in kohlensaurem Ammoniak wurde durch Kochen zersetzt, und hierauf nach Verjagung des überschüssigen Alkali's mit etwas caustischem Ammoniak versetzt und filtrirt. Der Niederschlag wog geglüht 74,14. Er wurde durchs Glühen in offenem Feuer gelb, und in Salzsäure aufgelöst gelblich. Er war mithin nicht frey von Ceroxyd, welches überdiefs in kohlensaurem Ammoniak nicht unauflöslich ist, ob es sich gleich darin in weit minderem Grade auflöst, als die Yttererde.

Um die Yttererde vom Ceroxyd zu trennen, versuchten wir mehrere Mittel, welche jedoch nicht glücken wollten. Gleichwohl erfüllte die Absicht

noch am besten die Anwendung des schwefelsauren Kalis, auf die Art, und mit den Vorsichtsmafsregeln, die im Anhang bey der Analyse der Gadolinite werden angeführt werden.

Die 24,55 Proc. gemengter rothgelber Erde, die im letzten Versuch erhalten wurden, gaben auf diese Art 8,1 Proc. Yttererde und 16,45 Proc. dunkelrothes Ceroxyd. Da die Yttererde und das Ceroxyd gleiche Mengen Sauerstoff enthalten, wie wir weiter unten sehen werden, und die Quantität des Ceroxyds hier beynahe genau doppelt so viel beträgt, als die der Yttererde, so scheint es, als ob beide in dem Fossil nach einem bestimmten Verhältniss verbunden wären, so, dafs das Ceroxyd doppelt so viel Sauerstoff als die Yttererde enthielte.

Es ist nicht möglich, die chemische Constitution dieses Fossils mit einiger Zuverlässigkeit zu bestimmen. Wir können für jetzt blofs die Wahrscheinlichkeiten darlegen, zwischen welchen fernere mehr erweiterte Kenntnisse entscheiden müssen.

Wir haben gefunden, dafs das Fossil von 24,55 bis zu 27,33 Proc. des Gemenges von Yttererde und Ceroxyd enthält, wovon $\frac{1}{3}$ Yttererde und $\frac{2}{3}$ Ceroxyd ist. Nehmen wir als das Mittel der Resultate 26,63 und zugleich an, dafs beide Oxyde 20,7 Proc. Sauerstoff enthalten, so enthält die Yttererde 1,837 und das Ceroxyd 3,675 Th. Sauerstoff, zusammen also 5,51. Die Flufssäure enthält den Versuchen nach, die wir bis jetzt haben, ihre Zusammensetzung zu berechnen, 77 Proc. Sauerstoff, oder — um nicht gegen die Vorsicht derjenigen Chemiker anzustofsen, welche glauben, dafs man in der Chemie nicht die Berechnung anwenden dürfe, wo das Resultat eines di-

recten Versuchs nicht auf die Wagschale gelegt werden kann — die Flufssäure sättigt eine Quantität Basis, deren Sauerstoff 77 ist; die Yttererde und das Ceroxyd, die sich im Yttrocerit finden, müssen also eine Quantität Flufssäure = 7,15 Proc. des Gewichts des Steins aufnehmen. 47,63 bis 50 Th. Kalkerde enthalten 13,4 bis 14 Th. Sauerstoff, und werden mithin von 17,532 bis 18,18 Proc. Flufssäure vom Gewicht des Steins gesättigt. Das Gewicht der Flufssäure beträgt also im Ganzen 24,545 bis 25 Proc. vom Gewicht des Steins, welches so genau mit der Analyse übereinstimmt, als sich nur erwarten läfst, zumal da der erste Versuch 25,04, und der zweyte 24,52 Proc. gab. Es wird hieraus klar, dafs die aufgefundenen Basen in dem Stein in der Form von reinen neutralen kieselerdefreyen Fluaten vorhanden sind.

Nachdem dieser Punct entschieden ist, so fragt es sich: Ist dieses Fossil als ein blofs mechanisches Gemenge von 3 Fluaten, oder als ein Gemenge Flufsspath mit *fluas yttrico-cericus* anzusehen? Oder ist es ein Gemenge von 2 Doppelfluaten, wovon das eine aus Kalkerde und Ceroxyd, und das andere aus Kalkerde und Yttererde bestände? Oder endlich, kann es als ein chemisches Ganzes, d. h. als ein aus einer Säure mit 3 Basen bestehendes Salz angesehen werden?

Keine dieser Fragen läfst sich mit einiger Sicherheit beantworten. Die äufseren Eigenschaften des Fossils, vornehmlich seine Textur, zeigen, dafs es durch eine langsame und unter veränderten Umständen geschehende Fällung oder Absatz, und nicht durch Krystallisation gebildet wurde; aber da eine

Fällung von mehreren unauflöslichen Verbindungen mit einem male statt haben kann, so läſst sich hieraus kein Schluſs ziehen. Die Härte des Fossils, welche die des Fluſsspaths bedeutend übertrifft, ohngeachtet die fluſssaure Kalkerde $\frac{2}{3}$ desselben beträgt, scheint zu erkennen zu geben, daſs seine Bestandtheile sich in einem andern Verhältniſs als im Fluſsspath verbunden finden, oder wenigstens daſs die anderen Fluate, welche sich zugleich darin finden, bedeutend härter als gewöhnlicher Fluſsspath seyn müssen.

So lange wir noch nicht von andern Umständen aus eine chemische Verbindung einer Säure mit 3 Basen kennen, so ist es nicht zulässig, die Existenz einer solchen auf eine Untersuchung hin von der Art, wie diese ist, im voraus anzunehmen, und überdieſs scheint das Resultat der Analyse dieser Meinung nicht günstig zu seyn, weil 1,83, welches der niedrigste Sauerstoffgehalt ist, in 13,5 bis 14, welches der höchste ist, nicht einigermaſsen dem Vielfachen einer ganzen Zahl nach enthalten ist.

So lange keine Doppelfluate von Kalkerde und Yttererde, oder von Kalkerde und Ceroxyd bekannt sind, kann auch nichts entschieden werden, weder in Rücksicht der Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseyns solcher im Yttrocerit, noch in Rücksicht der Anzahl der Fluſsspathpartikeln, die mit der fluſssauren Yttererde oder mit dem fluſssauren Ceroxyd verbunden sind. Aber da auf der andern Seite Cerium ein Begleiter der Yttererde ist, und sowohl in den hier sich findenden Gadoliniten, als in denen von Ytterby vorkommt, so hat man Grund zu ver-

muthen, daſs die Yttererde und das Ceroxyd hier zu einem Doppelfluat verbunden sind, bestehend aus einer Partikel *fluas yttricus*, und 2 Partikeln *fluas cericus*, welches sich zu gleicher Zeit und gemengt mit *fluas calcicus* fällte, und welchem der Yttrocerit seine gröſsere Härte und seine etwas gröſsere specif. Schwere, als die des gewöhnlichen Fluſsspaths, verdankt.

Obgleich diese Betrachtungen gewiſs nicht irgend einen Aufschluſs über die innere chemische Constitution des Yttrocerits mit entscheidender Sicherheit gegeben haben, so glaube ich doch, daſs sie von groſsem Gewicht sind, weil, wenn man auf diese Art bey der Untersuchung eines jeden Fossils fortfährt, man endlich dahin gelangt, daſs man in der Mineralogie bestimmt weiſs, was völlig sicher ist, und was noch künftigen Untersuchungen genügend auszumachen übrig bleibt, und man vermengt auf diese Art nicht unsichere Ideen und Wahrscheinlichkeiten mit dem, was man positiv weiſs.

Das numeräre Resultat der Analyse hat gegeben

Kalkerde	47,63	bis	50,00.
Yttererde	9,11	—	8,10.
Ceroxyd	18,22	—	16,45.
Fluſssäure	25,05	—	25,45.

Das wissenschaftliche Resultat giebt:

Fluſssaure	Kalkerde	65,162	bis	68,18.
—	Yttererde	11,612	—	10,60.
—	Ceroxyd	23,226	—	20,22.

so daſs, wenn die zuletzt angeführte Ansicht von der chemischen Constitution des Fossils die richtige ist, es ohngefähr 31 bis 35 Proc. des Doppelfluats von Ceroxyd und Yttererde enthalten muſs.

5) *Zinnstein.* Seine Farbe ist schwarz, die sich etwas ins Rothe oder Rothgraue zieht. Diese Farben-Nuance ist jedoch wenig merkbar.

Er kommt selten krystallisirt vor, und zwar in Octaedern, deren Gröſse die eines Hanfsamens nicht übersteigt. Gewöhnlich findet er sich in kleinen Körnern von unbestimmter Form, selten in gröſseren Stücken. Der Bruch ist uneben, von Metallglanz. Er ist undurchsichtig; hart, (ritzt das Glas).

Er kommt in Quarz, Pyrophysalith, Albit und andern hier brechenden Fossilien eingesprengt vor.

Giebt im Anfang ein graurothes, bey besserem Reiben aber beynahe weiſses Pulver.

Specif. Gewicht = 6,55.

Vor dem Löthrohr verändert er sich nicht. Von dem Phosphorsalz wird er träge angegriffen, wird weiſs, und ertheilt dem Glase keine Farbe. Wird feingeriebenes Pulver mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen, so löst sich alles bey fortgesetztem Blasen auf, das Glas wird aber nicht merkbar weder in der äuſsern noch innern Flamme gefärbt. Von Borax wird es leichter zu einem halbklaren graulichten Glas aufgelöst, dessen Farbe und Klarheit beym Abkühlen sich nicht verändern. Es wird ein groſser Zusatz erfordert, um das Glas völlig unklar zu machen. Das Glas trübt sich nicht oder nur unbedeutend, wenn es von neuem gelinde erhitzt wird. Mit Soda giebt er, in Pulverform angewendet, reichliche Zinnkügelchen, wenn er in das rauchichte Reductionsfeuer gehalten wird. Die Menge des reducirten Zinns wird bey dem Zusatz von etwas Borax noch vermehrt.

Von der Säure wird er nicht angegriffen.

Beym Glühen verliert er bloſs das hygroskopisch ihm anhängende Wasser.

1. 100 P. M. geschlämmten und geglühten, beynahe weiſsen Pulvers vom Zinnstein wurden mit 500 P. M. caustischen Kali im Silbertiegel eine halbe Stunde lang mäſsig geglüht. Die grüne Masse wurde im Wasser aufgelöst, das Klare abgegossen und in einem Glaskolben mit Salzsäure gesättigt, wovon zuerst eine Fällung entsand, die aber beym Zusatz von mehr Säure wieder verschwand.

2. Das unaufgelöste wurde im bedeckten Kolben mit Hydrothion-Ammoniak digerirt. Das was davon unaufgelöst blieb, wurde aufs Filtrum genommen, und zuerst mit Wasser, nachhermit Salzsäure ausgewaschen; der unaufgelöste Theil wog geglüht 2,5 P. M., und verhielt sich den damit angestellten Versuchen nach, wie Tantaloxyd. (S. weiter unten).

3. Die salzsaure Auflösung von 1. wurde zu dem Hydrothion-Ammoniak und zu der Salzsäure, womit das Tantaloxyd ausgewaschen worden war, gegossen. Hierauf wurde ein Strom von geschwefeltem Wasserstoffgas durchgeleitet, so lange noch einige Fällung entstand. Der gelbe Niederschlag wurde aufs Filtrum genommen, gewaschen und hierauf mit Königswasser zersetzt, wovon er ohne Rückstand aufgelöst wurde. Die Auflösung wurde zuerst mit caustischem Ammoniak gefällt, und hierauf wurde, um allen Hinterhalt von Zinnoxyd abzuscheiden, bernsteinsaures Ammoniak zugesetzt, so lange bis sich die Flüssigkeit nicht mehr davon trübte. Der

erhaltene Niederschlag wog ausgesüfst und geglüht 92,4 P. M.

4. Die mit geschwefeltem Wasserstoffgas gefällte Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure gekocht, mit Ammoniak neutralisirt, und hierauf mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag war blaſsroth, aber blasser als bernsteinsaures Eisenoxyd. Nach Verbrennung in offenem Feuer wog er 2,6 P. M. Mit Salzsäure behandelt löste sich das rothe Eisenoxyd auf, und 1,2 P. M. blieben unaufgelöst zurück, die sich vor dem Löthrohr mit Soda zu Zinn reducirten, und mithin ein Hinterhalt von Zinnoxyd waren. Es bleiben mithin 1,4 P. M. für das Eisenoxyd.

5. Die mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällte Flüssigkeit wurde im bedeckten Kolben mit Hydrothionammoniak gemischt, wovon eine Trübung entstand, die, nachdem sie sich gesenkt hatte, rothgelb war. Die klare Flüssigkeit wurde abgegossen, der Niederschlag in Salzsäure aufgelöst, worauf er mit basisch kohlensaurem Kali kochend gefällt wurde. Der geglühte Niederschlag gab 0,8 P. M. Manganoxyd.

Die mit Hydrothion-Ammoniak gefällte Flüssigkeit wurde mit kleesaurem Ammoniak versetzt und der Kolben zugepfropft. Die Flüssigkeit blieb klar. Der Zinnstein enthält daher keine Kalkerde.

Die Analyse hat also ergeben:

Zinnoxyd	93,6
Tantaloxyd	2,4
Eisenoxyd	1,4
Manganoxyd	0,8
	98,2.

Seinen äußern Charakteren nach, steht dieser Zinnstein neben dem Tantalit, Wolfram und den Fossilien, die eine Mischung von Eisenoxydul und Manganoxydul zur Basis haben. Man hat daher allen Grund zu vermuthen, daß die kleinen Quantitäten Eisenoxyd und Manganoxyd, welche die Analyse gegeben hat, diesem Zinnstein wesentlich angehören, und daß sie den deutlichen Unterschied verursachen, der zwischen dem Zinnstein von Finbo und dem von Cornwallis statt hat, welcher durchsichtig, viel härter und schwerer ist, und in welchem Klaproth bloß Zinnoxyd fand. Daß die Quantität der electropositiven Oxyde so gering ist in Vergleich mit der des electronegativen Oxyds und mit seinem bedeutenden Gehalt an Sauerstoff, ist eigentlich kein Beweis gegen diese Meinung, weil das Zinnoxyd, den Versuchen nach, die ich schon vorlängst bekannt gemacht habe, eine sehr geringe Sättigungscapacität hat. Es wäre inzwischen zu viel gefordert, bey so großen Verschiedenheiten in den relativen Quantitäten der Bestandtheile, die Multipla des Sauerstoffs der Basen im Zinnoxyd bestimmen zu wollen, wie es auch schwer ist zu entscheiden, in welchem Verhältniß das Eisen und Manganoxyd zu einander stehen, weil ihre Quantitäten so gering sind, daß ein kleiner Fehler in der Analyse doch immer zu groß wird, um eine einigermaßen zulässige Approximations-Berechnung zu gestatten.

6) *Tantalit.* Unter den Stufen, die wir für Zinnstein ansahen, kommen Stücke von einer dem Ansehen nach dunkleren, mehr rein schwarzen Farbe vor, die vor dem Löthrohre weniger Zinn als

die vorhergehenden haben, aber die wir, dessen ohngeachtet lange für Zinnstein hielten, bis die Entdeckung des Tantalits von Broddbo eine nähere Untersuchung derselben veranlaſste, wobey sich fand, daſs die dunkleren Arten variirende Portionen von Tantalit, mit Zinnstein gemengt, enthielten.

Die Farbe ist mehr rein schwarz, als die des Zinnsteins.

Die Form ist derb, ohne äuſsere oder innere Anlage zur Krystallisation. Der Bruch ist uneben, von Metallglanz, undurchsichtig hart, ritzt das Glas schwach. Das Pulver ist dunkel, anfangs schwarzbraun, und ähnelt bey weiterem Reiben dem mit Rahm gemischten Kaffe. Die Nuancirung der Farbe variirt beym Pulver je nach der gröſseren oder geringeren Quantität von Tantalit, den das Fossil enthält, so daſs man durch Vergleichung deutlich sehen kann, welcher mehr und welcher weniger davon enthält.

Specifisches Gewicht nicht untersucht.

Vor dem Löthrohr verändert er sich nicht. Vom Phosphor-Salz wird er ziemlich leicht, zumal in Pulverform angewendet, aufgelöst, und giebt damit ein braungelbes Glas, das während des Abkühlens völlig gelb wird, und dessen Farbe in der Reductionsflamme nicht Safranroth wird. Vom Borax wird er noch leichter aufgelöst, und giebt ein klares gelbes Glas, das entweder beym Abkühlen, oder auch, wenn es von neuem gelinde erhitzt wird, in der äuſseren Flamme seine Durchsichtigkeit verliert, und milchweiſs wird. Durch dieses Verhalten ist es daher leicht, den Tantalit von dem nicht tantalhaltigen Zinnstein zu unterscheiden. Mit Soda

gibt er in der Reductionsflamme Zinnkügelchen, besonders wenn etwas Borax dazu gesetzt wird.

Der Tantalit kommt mehrentheils in gröſseren Stücken vor als der Zinnstein, ist dagegen aber seltener. Er ist, wie der letztere, in Quarz, Albit, Feldspath und Pyrophysalith eingesprengt.

3,333 Gr. geschlämmten Pulvers von einer gröſseren Stufe, die ich in meiner Sammlung aufbewahre, wurden durch 12 Gr. caustischen Kalis durch ein eine halbe Stunde im Silbertiegel über der Spiritus-Lampe fortgesetztes Glühen zersetzt. Die Masse zersetzte sich sehr schnell, und wurde dunkelgrün, welche Farbe sie auch nach dem Abkühlen beybehielt.

1. Die Masse wurde durch kochendes Wasser aus dem Tiegel genommen, und hierauf im Glaskolben mit Salzsäure im Ueberschuſs versetzt. Die Auflösung wurde von der Säure gefällt, und die Flüssigkeit wurde zuerst braun, hierauf weinroth und endlich gelb, wobey sich oxydirt salzsaures Gas entwickelte. Die Flüssigkeit wurde bis zum Kochen erhitzt und filtrirt. Auf dem Filtrum blieb eine groſse Menge einer weiſsen, in Salzsäure unauflöslichen Masse. Sie wurde behutsam mit einem Platin-Spatel vom Filtrum genommen und hierauf, aus Gründen, die bey dem Brodbbo-Tantalit ausführlicher werden erörtert werden, mit Hydrothion-Ammoniak digerirt. Er wurde hierauf auf das nämliche Filtrum gebracht und die hepatische Flüssigkeit wurde zu der zuvor durchgegangenen sauren gemischt. Das auf dem Filtrum zurückbleibende wurde mit etwas Wasser ausgespült und hierauf mit kochender Salzsäure übergossen, wodurch ihre grün-

lichte Farbe sich in eine weiſse verwandelte. Die durchfiltrirte Säure wurde zur übrigen Flüssigkeit gemischt. Das auf dem Filtrum zurückbleibende wog geglüht 2,233 Gr., und hatte alle Charaktere des Tantaloxyds.

2. Die Flüssigkeit, die durch das Hinzukommen des Hydrothion-Alkalis eine bedeutende Menge gelben Schwefel-Zinnes abgesetzt hatte, wurde durch Ammoniak genauer neutralisirt, worauf ein Strom geschwefelten Wasserstoffgases durch sie geleitet wurde. Der gelbe Niederschlag wurde filtrirt, und hierauf durch Königswasser zersetzt, welches ihn ohne Rückstand auflöste; ein Beweis, daſs er keine Wolframsäure enthielt, wie dieses bey dem Tantalit von Broddbo der Fall ist, wie wir weiter unten sehen werden. Die Auflösung wurde durch caustisches Ammoniak gefällt, und der Hinterhalt von Zinn durch bernsteinsaures Ammoniak abgeschieden. Das im offenen Gefäſs streng durchgeglühte Zinnoxyd wog 0,505 Gr.

3. Die in 2. mit geschwefeltem Wasserstoffgas gefällte und hierauf filtrirte Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure gekocht, worauf mit bernsteinsaurem Ammoniak bernsteinsaures Eisenoxyd gefällt wurde, das, nach der Verbrennung im offenen Feuer 0,2794 rothes Eisenoxyd hinterlieſs, welches jedoch bey Wiederauflösung in Salzsäure 0,02 Gr. Zinnoxyd unaufgelöst zurücklieſs. Die Menge des Eisenoxyds beträgt mithin 0,2594 Gr.

4. Die durch bernsteinsaures Ammoniak gefällte Flüssigkeit wurde in einer Flasche mit Hydrothion-Ammoniak vermischt, wodurch Hydrothion-Mangan gefällt wurde, das, nachdem es sich gesetzt hatte,

in Salpetersäure wieder aufgelöst und daraus kochend durch kohlensaures Kali gefällt wurde. Das streng geglühte Manganoxyd wog 0,266.

5. Die abgegossene klare hepatische Flüssigkeit wurde mit kleesaurem Ammoniak versetzt und zugepfropft; sie setzte kleesauren Kalk ab, der gebrannt und mit Schwefelsäure behandelt, 0,192 Gr. Gyps gab, welche 0,08 Gr. reiner Kalkerde entsprechen.

Die Analyse hat mithin gegeben:

Tantaloxyd	2,233	66,99
Zinnoxyd	0,525	16,75
Eisenoxyd	0,259	7,67
Manganoxyd	0,266	7,98
Kalkerde	0,080	2,40
	3,363	101,79

Aus dem, was weiter unten bey den Tantalaten wird angeführt werden, wird sich ergeben, daſs das Tantaloxyd eigentlich als eine Säure zu betrachten ist, und daſs 100 Theile desselben eine Quantität Basis sättigen, deren Sauerstoff ohngefähr 5,2 ist. Man wird auch aus dem, was im Anhang bey den Finnischen Tantaliten vorkommt, ersehen, daſs im Tantalit diese Säure mit Eisenoxydul und Manganoxydul in dem Verhältniſs gesättigt ist, daſs beide gleiche Mengen Sauerstoff enthalten, so wie auch aus den dort angeführten Analysen sich ergiebt, daſs kaum irgend ein Tantalat vorkommt, das nicht mehr oder weniger tantalsauren Kalk enthält. Nach diesen vorausgeschickten Betrachtungen ist es nicht schwer, die chemische Constitution des vorhergehenden Fossils zu beurtheilen. Es ergab sich dabey ein Ueberschuſs an Gewicht; dieses zeigt mithin,

in Verbindung mit den ausführlicheren Untersuchungen, die man beym Broddbo-Tantalit findet, daſs das Eisen und Mangan in dem Fossil bloſs oxydulirt sind. 7,67 P. M. Eisenoxyd entsprechen 6,886 Proc. Oxydul, und 7,98 Manganoxyd 7,189 Proc. Oxydul, von denen das erstere 1,568 Th. und das letztere 1,582 Th. Sauerstoff enthält, so daſs man annehmen kann, sie haben gleiche Quantitäten enthalten — 2,4 Proc. Kalkerde enthalten 0,67 Th. Sauerstoff; also enthalten die Basen im Ganzen zusammen 3,81 Sauerstoff; wenn aber 100 Th. Tantaloxyd eine Quantität Basis sättigen, deren Sauerstoff 5,2 ist, so sättigen 66,99 eine Quantität Basis, deren Sauerstoff 3,48 ist. Wenn man mithin von den gefundenen Basen das abzieht, was der chemischen Constitution des Zinnsteins angehört, so kommen die zurückbleibenden Quantitäten der Sättigungscapacität des Tantaloxyds um so näher. Es dürfte daher als durch diese Analyse ziemlich entschieden angesehen werden können, daſs das untersuchte Fossil ein Gemenge sey von ungefähr:

Tantalit	57,5
Tantalsaurem Kalk	15,4
Zinnstein . . .	17,1

Eine andere Tantalit-Sorte, die von einer gröſseren Stufe genommen wurde, welche *G. J. Heinr. Gahn* jun. in seiner Sammlung aufbewahrt, würde auf ganz gleiche Art untersucht, und gab:

Tantaloxyd	12,22
Zinnoxyd	83,65
Eisenoxyd	2,18
Manganoxyd	1,22
Kalkerde .	1,40
	100,67

Diese Analyse bekräftet es also, daſs die Tantalite nur gemengt, nicht chemisch verbunden mit Zinnstein vorkommen; dieses letztere Fossil besteht demnach aus einem Gemenge von

Zinnstein 85,3
Tantalate 14,7

und es dürfte vielleicht am richtigsten seyn, in Betrachtung der überwiegenden Menge des Zinnsteins, dieses zuletzt untersuchte Fossil zum Zinnstein zu rechnen.

7) *Smaragd* oder vielmehr *Pseudosmaragd*. So wollte ich gerne ein Fossil nennen, das seltener vorkommt, und gewöhnlich groſse sechsseitige reguläre Prismen von 1 bis 3 Zoll im Durchmesser bildet. Die Farbe ist grün, vom Dunkelgrünen ins Gelbgrüne, oft ungleich, so daſs ein Stück des Krystalles lichter ist als das andere. Die Form ist meistens krystallisirt, ein reguläres sechsseitiges Prisma. Die Oberfläche der Krystalle ist uneben, ohne Glanz und mit Talkschuppen bedeckt, von gleicher Art mit denen, welche den Pyrophysalith zu bedecken pflegen. Die Kryſtalle haben bisweilen in ihrem Innern einen Quarzkern.

Der Bruch ist uneben, und entweder matt oder wenig glänzend von Fettglanz, ohne Spuren von krystallinischen Durchgängen.

Er ist weich, wird vom Messer mit gröſster Leichtigkeit geritzt. Einige Stellen, besonders die lichteren, sind jedoch etwas härter, ob sie gleich vom Messer angegriffen werden.

Das Pulver und das Abschabsel ist weiſs oder ins Gelbe sich ziehend, und fettig anzufühlen.

An den Kanten ist er durchscheinend, von gelbgrüner Farbe.

Specif. Gewicht 2,701.

Das Fossil gleicht dem ersten Ansehen nach einer Serpentinart und seine natürliche Bruchfläche läſst nicht sogleich irgend eine Ungleichförmigkeit in seiner Textur erkennen.

Die Krystallfigur, verbunden mit der Weichheit des Fossils, gab uns Anlaſs, besonders interessante Resultate von seiner Analyse zu erwarten.

Der Stein wurde mit Alkali gebrannt, die Masse durch Salzsäure zersetzt, und damit auf die gewöhnliche Art verfahren. Wir erhielten Kieselerde, Alaunerde, Talkerde und Beryllerde, welche bis auf 8 Proc. vom Gewicht des Steins sich beliefen. — Gerade als wir im Begriff waren, die relativen Mengen dieser Bestandtheile näher zu bestimmen, wurde der Smaragd bey Broddbo entdeckt, und veranlaſste eine nähere Untersuchung der mechanischen Zusammensetzung dieses Fossils, zumal da sowohl die Form als die Anwesenheit der Beryllerde ausdrücklich auf Smaragd deuten.

Ein Stück von dem Fossil wurde geschliffen und polirt. Dabey offenbarte sich eine mechanische Mengung eines härteren, beynahe farblosen Fossils, das Politur annahm, und eines weicheren grünen, welches sich nicht poliren lieſs.

Beide lagen gemengt miteinander; ohngefähr wie die verschieden gefärbten Gypsarten im Stucco. Es wurde dann ganz deutlich, daſs das härtere Fossil Smaragd war, und das weichere wurde hinwiederum erkannt, als von derselben Art seyend wie das, dessen Beschreibung hier unten folgt. Jedoch

fanden wir, dafs die kleinsten Theile des Smaragds überall mit dem weichen Fossil gemengt waren, weil die Kanten des geschliffenen Fossils auch an den Stellen, wo sie Politur annahmen, sich vom Messer abschaben liefsen. Hieraus ersieht man also, dafs die Massen beider Fossilien im flüssigen Zustande sich mengten, dafs aber das Anschiefsen zuerst in einem nicht flüssigen, einfachen Zustande statt gefunden haben müfste, wobey die kleinsten Theile des Smaragds, während sie ihrer krystallinischen Polarität gehorchten, und zu einem Körper von bestimmter Figur erhärteten, das andere nicht krystallisirende Fossil nicht zu verdrängen vermochten, sondern es umschliefsen mufsten. Dieses Fossil stellt also ungefähr denselben Fall dar, wie die Fossile von Fontainebleau, mit dem Unterschiede, dafs diese sich aus einem Flüssigen krystallisirenden und einem bereits erhärteten Fossil bildeten, wodurch die mechanische Mengung um so viel augenscheinlicher wird, während dagegen die Krystallisation des Pseudosmaragds in einer Mengung zweyer flüssiger im Erstarren begriffener Fossilien vor sich gegangen seyn mufste.

Die Quantiät der Smaragdmasse variirt. Das zur Untersuchung angewendete Stück zeigte sich bey Vergleichung mit einigen andern Stufen, die geschliffen würden, als das an Smaragd reichere. Berechnet man es nach seinem Gehalt an Beryllerde, so läfst es sich ansehen als gemengt aus ungefähr

Smaragd	59
Talk	41.

8) *Talkschiefer.* Die Farbe variirt vom Graugrünen ins Braungrüne, Bräunliche und seltener Zinnoberrothe.

Die Gestalt ist schiefrig, ohne Zeichen einer Krystallisation, aber leicht in rhomboidale Bruchstücke zerfallend.

Der Bruch ist blättrig von mehrfachem Durchgang, glänzend, von Fettglanz.

An den Kanten durchscheinend.

Weich, wird leicht vom Messer geritzt, und läſst sich beynahe schaben. Er giebt einen weiſsen Strich, und das Pulver fühlt sich fett an.

Specif. Gewicht 2,718.

Er kommt in gröſseren oder kleineren abgesonderten Klumpen von theils gerad, theils etwas krummschiefriger Textur vor, bisweilen in bedeutend groſsen Massen oder bloſs als dünner Ueberzug oder Anflug auf andern Mineralien, besonders auf dem Pyrophysalith. Er ist gewöhnlich nach allen Richtungen von Silberglimmer durchzogen.

Vor dem Löthrohr schmilzt er in dünnen Kanten zu einem farbenlosen, blasigten, undurchsichsichtigen Glas.

Von Soda, Borax und Phosphorsalz wird er, in kleinen Portionen zugesetzt, langsam zur klaren Perle aufgelöst, die so lange sie heiſs ist, gelb ist, aber während des Abkühlens farbenlos wird. Wird vom Steinpulver mehr zugesetzt, als der Fluſs auflösen kann, so bleibt ein durchscheinendes, weiſslichtes Skelett unaufgelöst, wie dieses mit allen alaunerdehaltigen Fossilien der Fall ist.

Von kochenden Säuren wird er wenig angegriffen.

Bey einem unvollständigen analytischen Versuch mit geglühtem Steinpulver, fand er sich zusammen-

gesetzt aus	Kieselerde	51,40
	Alaunerde	33,16
	Eisenoxyd	4,00
	Kalkerde mit Talkerde	3,00
	Verlust	8,44

Der hier gefundene Verlust kann nichts anders seyn als Alkali, zumal da der analytische Versuch mit der gehörigen Genauigkeit angestellt war, um die unnöthigen Verluste zu vermeiden.

Der Stein selbst verlor übrigens durchs Glühen in mehreren Versuchen, zwischen 6 und 8 Proc. Wasser.

Es wäre ungereimt, aus einem so unvollkommenen Versuch die chemische Constitution des Fossils beurtheilen zu wollen, und selbst wenn der Versuch vollständig wäre, so würde es vergebene Arbeit seyn, da das bloſse Aussehen zeigte, daſs diese Art von Fossil nicht durchaus gleichartig ist. Es gehört übrigens ganz deutlich zu dem, was *Haüy Roche talqueuse lamellaire* nennt.

9) *Erdiger Talk.* Er ist deutlich dasselbe Fossil mit dem vorhergehenden, aber in Absicht auf Form auf die Weise von ihm verschieden, daſs er in so kleine Theile zerborst ist, daſs er sich in feine Schuppen oder in einen erdigen Zustand zerdrücken läſst; er hat gewöhnlich eine lichtgrüne Farbe, fühlt sich fett an, und macht nicht selten mit dem vorhergehenden eine zusammenhängende Masse aus. Wir haben keine besondere chemische Versuche mit ihm angestellt. — Er scheint zu *Haüy's Talc granuleux* zu gehören.

10) *Glimmer* von besonders schönen Krystallisationen aber selten in groſsen Krystallen. Der hier vorkom-

mende Glimmer ist geradblättrig, theils silberweifs, theils in dünnen Blättern durchsichtig, in dickeren durchscheinend mit rauchigter Hyacinthfarbe, in dicken Stücken undurchsichtig; theils schwarz, undurchsichtig, ein grünes Pulver gebend. Die schwarze Abart zeichnet sich durch einen sehr reichlichen Gehalt von Mangan aus. Herr *H. P. Eggertz* hat ihn zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht, von denen wir sehr interessante Resultate erwarten.

11) *Feldspath*, gewöhnlicher, theils roth (lichter und dunkler), theils ungefärbt in grofsen derben Massen. Sehr oft mit Anflug von Yttrocerit in den Ritzen.

12) *Albit*, eine nach unserer Meinung bisher unbemerkte eigene Fossil-Gattung, die vordem von *Hedenberg* unter dem Namen: krummblättrichter Feldspath beschrieben wurde (*Afh.*, *Fysik, Kemi och Mineral.* 1 Th. S. 118.)

Diese Steinart zeichnet sich durch ihre eigene krummblättrichte Textur, ihre weifse Farbe, die oft schneeweifs ist, und ihre Härte aus, sie wird nämlich vom Quarz nicht geritzt. Es ist keine Art des Feldspaths. Herr *H. P. Eggertz* hat sie auch zum Gegenstand seiner Untersuchung gemacht, und seine Resultate stimmen nicht mit den von *Hedenberg* angegebenen überein. Wir wollen ihm mit der Bekanntmachung seiner Versuche nicht zuvor kommen und da *Hedenberg* bereits, vorlängst eine ziemlich genaue Beschreibung der äufseren Charaktere dieses Fossils geliefert hat, so glauben wir hier nichts weiter darüber anführen zu müssen.

13) *Eine eigene Art Granat*, selten deutlich angeschossen, am öftesten blofs in ganz kleinen

Körnern vorkommend, die in mehreren Verhältnissen mit den Fahlu-Granaten übereinkommen. Wir haben keine besondere Analyse damit angestellt.

14) *Quarz*, theils halbdurchsichtig, theils milchicht. Er wurde bey einer damit angestellten Analyse als völlig rein befunden, ohne andere Beymengung als bloss eine geringe Spur von Eisenoxyd. Er kommt in grossen abgesonderten Massen vor.

---

2. *Broddbo.*

Während wir uns mit den Mineralien des Bruches bey Finbo beschäftigten, brachte einer der dabey benutzten Arbeiter einige Stücke Pyrophysalit und Albit mit nach Hause, die er auf einer andern Seite von Fahlun gefunden hatte. Wir suchten sogleich diese Stelle auf, die westlich von der Stadt Fahlun in dem grossen öden Steinhaufen belegen ist, welcher ungefähr eine halbe Quadratmeile ausmacht, und wo die Dämpfe vom Rösten alle Vegetation, bis auf die Cryptogamisten auf der Oberfläche der Steine hinaus, zerstört haben. Ein grösserer Steinblock einige hundert Klafter westlich vom südlichen Ende des sogenannten Skålpussen war von Bergleuten gesprengt worden, welche einen Gestellstein für die Hütten suchten, und da sie ihn für untauglich dazu fanden, liessen sie ihn auf der Stelle zurück. In diesen Ueberresten fanden wir nun grössere Krystalle von Pyrophysalith und verschiedene Gadolinite, welche von ganz denselben Fossilien begleitet wurden, die die Gangart beym Finbo-Bruch ausmachen. Ueberdiess fanden wir hier ein licht-

grünes Mineral in grofsen Krystallen, das bey näherer Untersuchung für Smaragd erkannt wurde. Wir nahmen uns daher vor, sowohl den noch übrigen gröfsern Theil dieser Steinmasse, als die Gegend im allgemeinen, zu untersuchen.

Wir fanden dann, dafs gröfsere und kleinere Steine von gleicher Art mit denen vom Finbo-Gang in einer westlichen Strecke von einigen hundert Ellen Breite zerstreut lagen, keiner von ihnen zeigte Spuren von Pyrophysalithen oder Smaragd, den einzigen Stein ausgenommen, der durch Zufall von den Bergleuten gesprengt wurde. Mehrere derselben beherbergten Gadolinite, von denen jedoch der gröfsere Theil durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Luft, des Regens und des sauren Dampfs vom Rösten aufgelöst und weggeführt war, mit Zurücklassung eines leeren Loches, unter welchem ein dunkeler und rostiger Rand auf der Oberfläche des Steins den Weg der allmählig niedergeflossenen Solution bezeichnete. Wo gröfsere Gadolinite auf der Oberfläche sich fanden, war noch ein kleiner Theil derselben übrig, und gab den Ursprung dieser Unebenheit zu erkennen.

Als der erwähnte Stein gesprengt wurde, erhielt man eine Menge von Pyrophysalithen, von gröfserer und hellerer Art, als die bey Finbo. Zugleich fand man Smaragde in regelmäfsigen sechsseitigen Prismen, von 1 bis zu 6 und 7 Zoll im Durchmesser. Ihre Länge läfst sich nicht bestimmen, weil sie beym Sprengen zerbrachen, aber nach den 12 bis 14 Zoll langen Stücken, die herausfielen, zu urtheilen, scheint ihre Länge gewifs die Länge des Durchmessers um vielemal übertroffen zu haben.

Selten fanden sich kleinere Krystalle. Neben diesen traf er ein Albit an von einer dichteren und weniger rein weifsen Art als der von Finbo, nebst weifsem Feldspath, und da diese aufhörten, fing, von einer meist ziemlich merkbaren Gränze, ein körnigt krystallinisches, marmorähnliches, sehr hartes Fossil sich zu zeigen an, das seiner Farbe und Textur nach sehr dem Tuten-Zucker ähnelte; an der Gränze zwischen diesen lag eine breite Reihe von Granaten, ähnlich denen von Finbo. Hie und da fanden sich Gahnite und Gadolinite zwischen die Granate eingestreut. An einer Stelle lag an der Stelle der Granate ein breiter Streifen von gröfseren und kleineren Gadoliniten, deren Querbruch unregelmäfsige 5seitige Prismen anzudeuten scheint.

Zwischen dem Feldspath und Albit wechselte, in der Masse des Steins, Glimmer ab, theils gerader von mehreren Zollen Mächtigkeit nach allen Dimensionen, theils krummschaliger und von Silberglanz. Hier und da, besonders an glimmerreicheren Stellen, fand sich ein schwarzes, hartes Fossil, welches wir seinem äufsern Aussehen nach sogleich ohne Bedenken für Zinnstein von gleicher Art mit dem von Finbo nahmen, das wir aber nachher bey näherer Untersuchung aus Tantalith seiner Hauptmasse nach, mit Wolfram gemengt, bestehend befanden, ein Umstand, der nunmehr unsere Aufmerksamkeit weckte, als die Stufen von den in Skogsböle in Kimito in Finnland belegenen Zinngruben, wovon man glaubt, dafs der Finnische Tantalit herstamme, die Hr. *Gottl. Gahn* in seiner Sammlung verwahrt, völlig gleich beschaffenen Feldspath

und Glimmer, sowohl von der gerad- als krummblättrigen Varietät, enthielten.

Da die Erde um den besagten Stein sollte weggeschafft werden, wurde sie bis auf einen gewissen Abstand vom Stein aus grobem Glimmersand, Quarzsand, gröſseren Stücken von Quarz, Smaragd und Pyrophysalith bestehend gefunden, so daſs ein Theil des Steines durch die Revolution, die ihn dahin geworfen hatte, zermalmt zu seyn schien. Die Pyrophysalithe, die hier lagen, waren oft groſse Stücke von Krystallen, von denen das gröſste, das die Krysallfigur noch einigermaſsen deutlich beybehalten hatte, $8\frac{1}{2}$ Zoll lang war, und an dessen kleinerem Ende der gröſsere Durchmesser 9 Zoll, am gröſseren Ende 11 Zoll lang war. Der kleine Diameter war nach oben ungefähr 6 und nach unten ungefähr $7\frac{1}{2}$ Zoll lang. Das Stück wog 27 Pfund. Ein anderes Stück reinen und ungemengten Pyrophysaliths, an welchem aber keine der Krystallflächen mehr übrig war, wog 84 Pfund. Auch fanden sich groſse Stücke von Smaragden, von denen eines noch eine Krystallfläche behalten hatte und einen groſsen Theil der beiden angrenzenden. Die Breite dieser Fläche betrug $3\frac{2}{3}$ Zoll, woraus man leicht auf den Durchmesser des Krystalls schlieſsen kann, zumal da die Ueberreste der beiden andern Flächen zu erkennen zu geben schienen, daſs das Prisma gleichseitig war. Das Stück wog $9\frac{1}{2}$ Pfund. Unter diesem Grus fanden sich auch einige Stücke Tantalit, von denen das gröſste 28 Loth wog, und von 2 andern das eine 14 und das andere 11 Loth. Die übrigen betrugen nicht über 1 bis 2 Loth. Wir lieſsen daher die Erde waschen, die den Stein ringsum um-

gab, wobey noch etwas mehrere kleinere Stücke von Tantalit erhalten wurden. Nachdem die Erde ungefähr 2 Ellen im Umkreis vom Steine untergraben war, hörten diese Mineralien gänzlich auf und der Grushügel führte nun nichts anderes als die allgemeinen Steinarten, aus denen dieser colossale Steinhaufen besteht.

Ein und der andere Stein von gleicher Gangart und in der Nähe von dem nun angeführten, wurde gesprengt, gab aber blofs Gadolinit, Feldspath, Gahnit und Granate. Sie führten nicht Glimmer, Pyrophysalith, Smaragd oder Tantalit, so dafs wir an dieser Stelle, nach allem Anschein, für jetzt den ganzen Zugang zu diesen Fossilien erschöpft hatten.

Erinnert man sich, dafs schon gegen Fahlun die Auswürflinge des Porphyrs von Elfdalen sehr selten zu werden anfangen, und erst in Leksand, Rättvik und in den um Elfdalen herum belegenen Kirchspielen im allgemeinen häufiger zu erscheinen begannen, und erinnert man sich weiter, dafs die bey Broddbo gefundenen Auswürflinge von Pyrophysalith, Smaragd, Tantalit u. s. w. schon in einem Abstand von einer halben Meile am Finbo Schurf in fester Kluft sich finden, so kann es nicht fehlschlagen, dafs der feste Berg, von dem sie herstammen, nicht besonders weit entlegen seyn kann.

In der Strecke zwischen dem Finbobruch und Broddbo trifft man hie und da Gesteine von gleicher Art mit den hier untersuchten an, welche Gadolinit und seltener Smaragde führen. Die wenigen Smaragde, die sich bey Finbo finden, sind, wie wir angeführt haben, sehr durch fremde, mit der

Smaragdmasse verschmolzene Einmengungen verunreinigt. Die, welche in der Strecke zwischen Finbo und Broddbo angetroffen wurden, sind weniger unrein als die bey Finbo, aber weniger homogen als die bey Broddbo *).

Man hat Ursache zu vermuthen, daſs man bey Verfolgung des Finboganges endlich die ursprüngliche Lagerstätte der gigantischen Fossilien von Broddbo entdecken werde.

Eine weiter ausgedehnte Untersuchung davon verbürgt schöne Früchte sowohl für die Geognosie als für die Mineralogie, und wir werden, so weit unsre besonderen Umstände es erlauben, diese Forschungen fortsetzen; es ist aber zu beklagen, daſs die unorganische Naturgeschichte nicht nur den Eifer derer, die ihrem Studium obliegen, in Anspruch nimmt, sondern auch bedeutende Capitalien, so oft sie nicht dem Zufall der Arbeiten in den Metallgruben überlassen wird.

Wir werden nun die Beschreibung von jedem einzelnen bey Broddbo gefundenen Fossil geben.

1. *Pyrophysalith.* Er ist hier von ganz gleicher Art mit dem bey Finbo, erscheint aber nur in gröſseren Krystallen. Sie haben alle im Querbruch die Gestalt des Topases, spitzen sich aber gegen das Ende zu, so daſs sie eine Pyramide bilden. Dasselbe ist auch mit dem Finbo - Pyrophysalith der

*) Diese Smaragde wurden zuerst vom Bergmeister *Wallmann* gefunden bey Sprengung eines Gesteins auf seinem Landeigenthum Lallarfvet, das in einer Linie mit Broddbo und Finbo liegt, aber etwas näher bey Broddbo.

Fall. S. das weitere in der Beylage über die Zusammensetzung der Gattung Topas.

2. *Smaragd.* Die Farbe ist theils grünlicht, vom schwach Blaugrünen ins Gelblichgrüne, theils weiſs oder schwach ins Gelbe sich ziehend.

Er ist in regelmäſsigen 6seitigen Prismen mit meistens 2 schmäleren Seitenflächen, krystallisirt. Die Endspitzen sind selten; aber die, welche sich vorfanden, waren so ganz, daſs man sie einer Untersuchung unterwerfen konnte, wobey sie sich als übereinstimmend mit *Haüy's* Fig. 46. Pl. XLV. zeigten.

Die Krystalle sind gewöhnlich sehr groſs.

Die Bruchfläche ist uneben, splittrig von Fettglanz, mit nicht undeutlichen Spuren einer spathigen Textur.

Die Bruchstücke sind unbestimmt eckig.

Er ist undurchsichtig, oder bloſs in dünneren Splittern durchscheinend. An polirten Flächen zeigt sich hie und da eine Abwechslung in der Vertheilung von Durchscheinenheit und Undurchsichtigkeit, wo das Undurchsichtige überwiegt.

Er ist hart, ritzt den Quarz.

Specif. Gewicht zwischen 2,673 und 2,683. — Vor dem Löthrohre verändert er sich anfangs nicht, weder in Ansehung seiner Farbe noch seiner Durchscheinenheit. Nach einem lang fortgesetzten heftigen Zublasen, rundet er sich an den Kanten ab, und endlich fangen gewisse Puncte zu schmelzen an, wobey an diesen Stellen ein Aufwallen entsteht. Die Blasen fallen sogleich wieder, und die

Stelle sieht unter dem Mikroscope wie eine Farbenlose Schlacke aus. Die Erscheinung zeigt sich erst nach einem sehr lange ausgehaltenen Zublasen.

So wohl vom Phosphorsalz als vom Borax wird er zu einem klaren Glase aufgelöst. Soda löst ihn etwas träger auf, giebt aber ein klares Glas, ein charakteristisches Unterscheidungs-Merkmal vom Pyrophysalith, der mit Sode nicht schmelzt.

Feingerieben und mit salpetersaurem Kobalt befeuchtet, wird er beym Brennen dunkelblau, was sich ins Violette zieht.

Durchs Glühen verliert er nichts von seinem Gewicht.

Der Smaragd wurde im Feuerstein-Mörser zu Pulver zerrieben, das feinste mit Wasser weggeschlämmt. Auf 200 Probier-Mark geschlämmtes und geglühtes Pulver hatte der Mörser 2 Probier-Mark an seinem Gewicht verloren, so daſs das zur Analyse angewandte Pulver ein Procent vom Mörser abgeriebene Kieselerde enthielt.

a) 200 P. M. schwarzes Pulver (= ½ Loth oder ungefähr 6¾ Gramm) wurden in einem Platintiegel mit dem 4fachen ihres Gewichts basisch kohlensaurem Kali geschmolzen. Die geschmolzene Masse war schwach blaulich. Sie wurde in verdünnter Salzsäure aufgelöst, welche einige wenige leichte, aufgequollene Flocken von Kieselerde zurückliefs, an denen man deutlich erkennen konnte, dafs sie nicht unzersetztes Steinpulver waren.

b) Die Auflösung wurde in der Platin-Schale bis zum Gelatiniren abgedampft, und hierauf unter beständigem Umrühren eingetrocknet. Die trockene

Masse wurde mit Salzsäure digerirt, hierauf mit Wasser vermischt, und filtrirt. Die Kieselerde wog, ausgewaschen und geglüht 136,7 P. M.

c) Die durchgegangene klare Flüssigkeit wurde durch caustisches Ammoniak gefällt, worauf 200 P. M. kohlensaures Ammoniak zugesetzt und die Mischung 12 Stunden stehen gelassen wurde. Das unaufgelöste wurde aufs Filtrum gebracht und gewaschen, worauf es mit einem Platinspatel vorsichtig wieder vom Filtrum genommen von neuem mit einer Auflösung von 100 P. M. kohlensaurem Ammoniak digerirt, wieder aufs Filtrum gebracht, und hier zuerst mit ein wenig warmem Wasser und nachher mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gewaschen wurde, bis das durchs Filtrum gehende Ammoniak nichts mehr aufgelöst hielt. Die ausgewaschene Erde wog streng geglüht 36,65 P. M.

d) Die durchgegangene ammoniakalische Flüssigkeit wurde in einem Glaskolben zur Verjagung des überschüssigen Alkalis gekocht, wobey sie sich trübte, und eine körnige Erde absetzte.

Da in der Flüssigkeit keine Spur Alcali mehr wahrgenommen werden konnte, so wurde so viel caustisches Ammoniak zugesetzt, daſs die Flüssigkeit alkalisch reagirte, wodurch der Theil der Erde, welcher sich während des letzten Kochens in der durch Verjagung des Ammoniaks frey gewordenen Säure aufgelöst haben konnte, wieder abgeschieden wurde. Die Erde wurde aufs Filtrum gebracht, ausgesüſst und streng geglüht. Sie war schneeweiſs und wog 26,8 P. M., und verhielt sich in allen da-

mit angestellten Proben der Beryllerde vollkommen ähnlich *).

e) In Salzsäure aufgelöst, blieben 0,55 P. M. einer Kieselerde ähnlichen Masse zurück, welche vor dem Löthrohr jedoch kein Glas mit Soda gab, mit Borax aber ein klares Gas gab, das, wenn es erhitzt wurde, milchicht wurde, und mithin Tantal-Oxyd war. Dasselbe zeigte sich bey einigen andern analytischen Versuchen mit Broddbosmaragd.

*) *Vauquelin* giebt als ein unterscheidendes Kennzeichen für die Beryllerde an, daſs sie durch gut gesättigtes Hydrothion-Alkali nicht gefällt werde (Annal. de Chimie, T. XXVI, p. 176.), eine Angabe die sich nachher in alle Lehrbücher eingeschlichen hat. Wir wollten uns dieses Mittels bedienen, um zu sehen, ob sich nicht in der durch die Analyse erhaltenen Beryllerde ein Hinterhalt von Alaunerde auffinden lasse. Wir setzten daher zu einer etwas sauren Auflösung der Beryllerde in Salzsäure Hydrothion-Ammoniak, wodurch zuerst ein geringer schwarzer Niederschlag sich bildete, den wir abschieden, und den wir als ein Gemenge von Eisen mit etwas Mangan befanden, der aber zu gering war, um gewogen werden zu können. Hierauf wurde die Erde durch mehr Hydrothion-Ammoniak ausgefällt ohne alles Aufbrausen; wir glaubten dann, daſs ein Ueberschuſs von geschwefeltem Waſserstoffgas zu ihrer Auflösung erfordert werde, weſswegen wir 2 Stunden lang einen Strom von diesem Gas durch die Mischung streichen lieſsen, aber die Erde blieb unaufgelöst, und aus der filtrirten Flüssigkeit wurde weder durch Kochen noch durch zugesetztes Alkali etwas gefällt. Dieſs scheint mithin zu beweisen, daſs die Beryllerde sich wohl mit geschwefeltem Wasserstoff verbindet, daſs aber diese Verbindung im Wasser nicht auflöslich ist.

f) Die geglühte Erde von c) wurde in Salzsäure aufgelöst, und die Auflösung durch caustisches Kali gefällt, das im Ueberschufs zugesetzt wurde, wodurch das Gefällte sich wiederum auflöste mit Zurücklassung von Eisenoxyd, welches geglüht 1,45 P. M. wog. Zieht man diese Menge von 36,65 ab, so bleiben 35,2.

g) Die in Kali aufgelöste Erde, mit einer Säure gefällt, hatte alle Eigenschaften der Alaunerde und gab, da sie wieder mit kohlensaurem Ammoniak digerirt würde, keine merkbare Spuren von Beryllerde mehr.

Der Broddbosmaragd hatte somit gegeben:

Kieselerde	136,70	68,35
Alaunerde	35,20	17,60
Beryllerde	26,26	13,13
Eisenoxyd	1,45	0,72
Tantaloxyd	0,55	0,27
	200,16	100,08.

Dafs das Tantal- und Eisenoxyd als seiner Zusammensetzung völlig fremdartig seyen, ist keinem Zweifel unterworfen. Zieht man daher diese beiden Oxyde, so wie ein vom Mörser abgeriebenes Proc. Kieselerde von der Hauptmasse ab, so bleiben 99 Proc. für den eigentlichen Smaragd übrig, wodurch seine Bestandtheile in folgendes Verhältnifs zu einander gesetzt werden:

Kieselerde	68,64
Alaunerde	17,96
Beryllerde	13,40.

Die für die Zusammensetzung der Smaragds und Berylls berechnete Formel giebt nun 68,20 Kiesel-

erde, 18,12 Alaunerde und 13,68 Beryllerde *). In dieser ist der Sauerstoff der Beryllerde Einheit, der der Alaunerde ein Vielfaches dieser Einheit nach der Zahl 2, der der Kieselerde nach der Zahl 6; und da die hier angeführte Analyse blofs durch ein halbes Procent Kieselerde oder etwas darüber von der Formel abweicht, so kann sie als eine Bekräftigung der Richtigkeit der Formel angesehen werden, so wie sie auch einen neuen Beweis dafür abgiebt, dafs die Beryllerde ein Bestreben zeigt, vorzugsweise saure Salze zu bilden, da sie im Verhältnifs zu ihrer Sättigungscapacität doppelt so viel Kieselerde in diesem Fossil aufnimmt, als die Alaunerde. Die Formel für die Zusammensetzung des Broddbosmaragds ist daher völlig dieselbe, wie die für den edlen Smaragd und den Beryll, nämlich $GS^4 + 2AS^2$.

Alle diese müssen daher eine und dieselbe Mineralspecies ausmachen, und sich blofs durch zufällige Umstände unterscheiden, in Ansehung der Krystallisation, Durchsichtigkeit und fremden Beymengungen.

So z. B. unterscheidet sich der Broddbosmaragd sowohl vom Beryll als von dem edlen Smaragd *a*) durch seine Undurchsichtigkeit, was jedoch kein chemischer Unterschied ist, da wir oft bey Krystallisationen gewisse Salze bisweilen milchweifs,

*) Versuch durch Anwendung der elektrochemischen Theorie und der chemischen Proportionen auf die Mineralogie ein rein wissenschaftliches Mineralsystem zu begründen, von *Jac. Berzelius.*

undurchsichtig und bisweilen völlig klar erhalten, was ich oft sowohl bey dem schwefelsauren Kali als bey dem salpetersauren Bleyoxd gesehen habe; β) durch die fremtardigen färbenden Einmengungen, die im Broddbosmaragd entweder Eisenoxydul sind, oder, was sehr wahrscheinlich ist, gerade zu Tantalit; während sie dagegen im amerikanischen Smaragd in Chrmoxyd und etwas Kalkerde bestehen. In einigen sowohl bey Broddbo und Finbo gefundenen Smaragden war der färbende Stoff Finbo-Zinnstein, und diese zeichneten sich durch eine gelbliche Farbe, einen grobkörnigten Bruch, und einen mehr entschiedenen Fettglanz aus.

3. *Tantalit.* Die Farbe ist gleichförmig schwarz, auch an geschliffenen und polirten Flächen.

Die Form ist unbestimmt, ohne Anzeigen einer krystallinischen Textur.

Der Bruch ist uneben, von Metallglanz, die Bruchstücke unbestimmt eckig.

Er ist undurchsichtig auch in den dünnsten Splittern. Er giebt ein kaffeebraunes Pulver, das, wenn es sehr fein ist, einem mit wenigen Tropfen Rahm gemengten Kaffee ähnelt.

Er ritzt das Glas schwach, oder nützt es vielmehr bloſs ab, giebt mit dem Stahl keine Funken, und wird vom Quarz geritzt.

Sein spec. Gewicht wurde bey einem gröſseren, völlig reinen Stück, $11\frac{1}{4}$ Loth schwer, bey $+20°$C. $= 6,291$ befunden. Bey einer nicht so vollkommen reinen Stufe $= 6,208$.

Er wirkt nicht merklich auf die Magnetnadel.

Von Säuren wird er nicht angegriffen, aufser ganz wenig von kochender concentrirter Schwefelsäure.

Auf der Kohle vor dem Löthrohre verändert er sich, für sich, nicht.

Von Phosphorsalz wird er, zumal in Pulverform, zu einem klaren gelblichten Glas aufgelöst, das im Reductionsfeuer tief safranroth wird, von ganz derselben Nuancirung mit der, die das Phosphorsalz durch einen geringen Zusatz von wolframsauren Eisenoxyd bekommt. Die Farbe wird während der Abkühlung des Glases stärker, und zeigt sich, nachdem das Glas abgekühlt ist, wenn sie zu schwach war, um merkbar zu werden, während es noch warm war.

Vom Borax wird er zu einem klaren gelblichten Glas aufgelöst, das, wenn es von neuem erhitzt wird, mäfsig milchicht wird, und seine Durchsichtigkeit verliert.

Mit Soda giebt er vor dem Löthrohre Zinnkügelchen, besonders beym Zusatz von etwas Borax. Bisweilen ist es jedoch der Fall, dafs das Zinn sich nicht eher deutlich zeigt, bis die Masse sich in die Kohle gezogen hat, und diese dann herausgenommen und pulverisirt wird, wie dieses bey Reductionsversuchen vor dem Löthrohre gewöhnlich ist.

Unterscheidungs-Kennzeichen zwischen Broddbo-Tantalit, Finbo-Tantalit und Finbo-Zinnstein.

	Broddbo-Tantalit.	*Finbo-Tantalit.*	*Finbo-Zinnstein.*
Pulver.	Dunkel, schwarzbraun, ähnlich d. Kaffe mit wenig Rahm vermischt.	Lichter, rothbraun, ähnlich den Kaffe mit Rahm.	Weiſs, ins Graurothe sich ziehend.
Mit Phosphorsalz im Reductions-Feuer; das Fossil in Pulverform angewendet.	Leichtlöslich, giebt ein tief saffran rothes, klares Glas, dessen Farbe während u. gleich nach dem Abkühlen an Intensität zunimmt.	Leichtlöslich, giebt ein klares, gelbes Glas, dessen Farbe im Reductions-Feuer schwächer wird, im Oxydations-Feuer aber sich verstärkt.	Schwerlöslich, läſst eine weiſse unaufgelöste Masse zurück; das Glas farbenlos.
Mit Borax.	Löst sich leicht zu einem klaren gelben Glas auf, das, wenn es von neuem in der äuſsern Flamme erwärmt wird, undurchsichtig und emailähnlich wird.	Wie der vorhergehende.	Löst sich minder leicht, giebt ein ungefärbtes oder graulichtes trübes Glas, das nicht emailähnlich wird.
Mit Soda.	Giebt Zinnkügelch. aber schwierig u. am besten, wenn nachher etwas Borax zugesetzt wird.	Wie der vorhergehende.	Giebt leicht Zinnkügelchen in Menge u. ohne Anwendung von Borax.

Den mit Tantalit gemengten Zinnstein erkennt man an den allgemeinen Charakteren des Zinnsteins, verbunden mit der Eigenschaft des Boraxglases, bey wiederholter, schneller gelinder Erwärmung in der äufsern Flamme seine Durchsichtigkeit zu verlieren, und mehr oder weniger stark emailweifs zu werden. Je mehr das Phosphorsalz und der Borax von dem Tantahaltigen Zinnstein gefärbt wird, desto mehr Tantalit ist darin enthalten.

Da wir anfangs glaubten, dafs dieses Fossil Zinnstein sey von gleicher Art mit dem von Finbo, und die Anwendung des caustischen Kalis sowohl beschwerlich war, als auch theuer zu stehen kam, so versuchten wir andere Mittel zur Analyse dieses Fossils.

Wenn wir z. B. das Zinnoxyd zu Oxydul reduciren könnten, so würde es nachher keine Schwierigkeit haben, die so reducirte Masse in Salzsäure aufzulösen und sie dann in ihre Bestandtheile zu trennen. Grobes Pulver davon wurde daher in eine Glasröhre gebracht, die bis zum Glühen erhitzt wurde, während ein Strom von Wasserstoffgas dadurch geleitet wurde; aber das Pulver befand sich dadurch nicht verändert.

Hierauf wurde fein geschlämmtes Pulver mit Zinnober gemengt und in einer Glasretorte destillirt, aber der Zinnober stieg, unverändert auf, und liefs das Pulver in demselben Zustande wie zuvor.

Eine Portion davon wurde in einen Kohlen-Tiegel gebracht, und bis zu einer für die Reduction des Mangans hinreichenden Hitze erhitzt.

Die Masse fand sich nach dem Zublasen von einer Stunde zu einem stahlgrauen auf der Ober-

fläche gelblichten Metallklumpen reducirt, der hart und spröde war, so dafs er pulverisirt werden konnte. Mit Salzsäure übergossen, löste er sich anfangs mit Entwicklung von Wasserstoffgas auf, was aber bald aufhörte. Durch Zusatz von Salpetersäure wurde die Auflösung nicht befördert, und es blieb ein schwarzes metallisches Pulver unaufgelöst zurück, das nach einer Digestion von 24 Stunden mit Königswasser sich unverändert fand. Dieses gab uns hinreichenden Beweis, dafs das in Frage stehende Fossil kein Zinnstein war. Die Auflösung in Säuren enthielt Eisen und Mangan, aber keine bemerkbare Spur von Zinn.

Eine Portion von dem geschlämmten Pulver des Fossils wurde mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, wovon es einem Theil nach zersetzt und lichter wurde; die Säure nahm Eisen und Manganoxydul auf, aber selbst nachdem die Säure zu wiederholten Malen über das Pulver abdestillirt worden war, war es nur einem sehr geringen Theil nach zersetzt.

Die Wirkung der Schwefelsäure gab uns Veranlassung, das pulverisirte Fossil mit saurem schwefelsauren Kali zu versuchen. Dieses glückte vollkommen; so bald die Masse in glühenden Fluss kam, wurde das Pulver vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst, welche noch heifs brandgelb war, aber nach dem Gestehen und Abkühlen eine weifse Salzmasse gab. Als sie im Wasser aufgelöst wurde, blieb ein weifses flockichtes Pulver unaufgelöst zurück, das nach dem Auswaschen und Glühen graulicht wurde, und das bey der Reduction mit Soda merkbare Spuren von Zinn gab. Ein Theil

von diesem Pulver, der nicht geglüht wurde, wurde mit concentrirter Salzsäure digerirt, wovon er nicht aufgelöst wurde, aber die Säure färbte sich gelblicht, und zog etwas Eisenoxyd, aber kein Zinn aus. Ein Strom von geschwefeltem Wasserstoffgas wurde nun durch die saure Mischung durchgeleitet, um durch die Reduction des Zinnoxyds zu Oxydul es in Säure auflöslicher zu machen; die Säure nahm auch wirklich eine geringe Portion Zinn auf, aber das zurückbleibende weiſse Oxyd gab noch Spuren von Zinn bey der Reduction vor dem Löthrohre.

Da die äuſseren Charaktere des Fossils verbunden mit der Unauflöslichkeit des weiſsen Oxyds, in uns den Verdacht erregten, daſs es Tantaloxyd seyn könnte, so versuchten wir, nach Wollaston's Vorschrift, es in Kleesäure, Weinsteinsäure, concentrirter Schwefelsäure aufzulösen. Die beiden letzteren nahmen, auch nach einer einige Stunden lang fortgesetzten starken Digestion nichts davon auf, aber die Kleesäure gab, nach Sättigung mit caustischem Ammoniak, eine schwache Trübung, und bekam, da sie mit Galläpfel-Aufguſs gemischt wurde, die brandgelbe Farbe, welche das Tantaloxyd auszeichnet.

Da *Wollaston* seine Versuche mit einem Tantaloxyd anstellte, das durch Aufschlieſsung mit Alkali erhalten worden war, und das mithin möglicherweise Kali konnte enthalten haben, wodurch es vielleicht in Säuren, mittelst Bildung von Doppelsalzen, leichter löslich würde, so wurde ein Theil des weiſsen Oxyds mit saurem kleesauren Kali digerirt, wovon es nach einiger Zeit völlig aufgelöst wurde, und sich durch die Charaktere zu

erkennen gab, die *Wollaston* und *Ekeberg* für das Tantaloxyd aufgestellt haben.

Es entstand nun die Frage, wie es sich vom Zinnoxyd scheiden liefse, dessen Gegenwart durch die Löthrohrs-Versuche aufser allem Zweifel gesetzt war. — Ein Theil der erhaltenen Auflösung wurde über destillirten Zink in Digestion gestellt, aber der Zink fällte anfangs nichts, und später blofs ein weifses Pulver, indefs er selbst unter Entwicklung von Wasserstoffgas sich auflöste. Ein Strom von geschwefeltem Wasserstoffgas, durch die Auflösung hindurchgeleitet, fällte eine geringe Portion eines schmutzig gelbbraunen Stoffes, der sowohl Zinn als Tantaloxyd enthielt, aber das in der Auflösung zurückbleibende Tantaloxyd zeigte, nachdem es ausgefällt war, noch Spuren von Zinn vor dem Löthrohr.

Nichts schien uns unserem Zwecke besser entsprechen zu können, als das reducirende Vermögen der galvanischen Säule, zumal wenn Quecksilber als negativer Leiter benutzt würde, welches dann sowohl durch das reducirende Vermögen der Elektricität, als durch seine eigene Affinität, das Zinn aufnehmen müfste. Wir konnten keine stärkere elektrische Kraft anwenden, als 60 Paare runde Zink- und Kupfer-Scheiben von $1\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser. Zur Entladung derselben wurde die Flüssigkeit in einen kleinen Glaskolben gesetzt, in dessen Boden ein Platin-Drath eingeblasen war, und so viel Quecksilber wurde darüber gegossen, dafs der Drath bedeckt war; als positiver Leiter wurde Platina angewendet. Da die Auflösung bey der gewöhnlichen Wärme der Luft zu einer butterartigen Masse gesteht, so mufste man sie durch eine kleine

Oellampe flüssig erhalten, die unter den Kolben gesetzt wurde. Der Versuch wurde 3 Tage ununterbrochen fortgesetzt, das Quecksilber wurde dann und wann herausgenommen und abgeraucht, verflog aber immer ohne Rückstand. Während der letzten Nacht erlöschte die Lampe, und die Flüssigkeit war erstarrt. Die Schichte davon, welche das Quecksilber bedeckte, hatte eine Linie hoch eine schöne lichte blaue Farbe angenommen, ähnlich der, die ein wolframsaures Salz annimmt, wenn man eine Auflösung von Zinnoxydul darein tröpfelt. Diefs gab uns Veranlassung, in unserem Tantaloxyd auch Wolframsäure zu vermuthen. Die blaue Schichte wurde daher besonders herausgenommen, das Oxyd ausgefällt und vor dem Löthrohr auf Wolfram versucht, aber das Phosphorsalz wurde nicht blau davon; das Oxyd gab mit Soda Zinn. Eine andere Portion wurde mit caustischem Ammoniak digerirt, um die Wolframsäure auszuziehen, aber das Ammoniak lieferte nach seiner Verdunstung nicht die mindeste Spur Wolframsäure.

Nach diesen mifsglückten Versuchen wurde das Oxyd mit Schwefelkali digerirt, welches eine bedeutende Portion Zinn auszog; aber das rückständige Tantaloxyd war noch zinnhaltig.

Endlich wurde eine gesättigte Auflösung von Hydrothion-Ammoniak versucht; das Oxyd nahm davon eine grünlichte Farbe an, wie dieses auch mit dem Schwefelkali der Fall war, und die Flüssigkeit färbte sich dunkel brandgelb. Nach einer einige Stunden im verschlossenen Kolben fortgesetzten Digestion wurde die Flüssigkeit abgegossen und

das unaufgelöste mit kochendem Wasser gewaschen. Die Auflösung in Hydrothion-Ammoniak wurde mit Salpetersäure gefällt; sie gab einen gelbbraunen Niederschlag, der mit Königswasser digerirt, sich mit Hinterlassung eines schönen citrongelben Pulvers auflöste, das als Wolframsäure befunden wurde, d. h. sich in caustischem Ammoniak auflöste, und mit Phosphorsalz vor dem Löthror in der äusseren Flamme ein gelbes, in der innern ein schönes, rein blaues Glas, gab. Aus der Auflösung in Königswasser wurde das Zinnoxyd mit Ammoniak gefällt.

Das grünliche, mit Hydrothion-Ammoniak digerirte Oxyd wurde, mit Salzsäure gekocht, weiſs, und die Säure nahm etwas Eisen davon auf. Das zurückbleibende Oxyd gab nunmehr keine Spur von Zinn vor dem Löthrohr, und wenn es mit Zusatz von Phosphorsalz und etwas Eisenoxyd geschmolzen wurde, konnte die saffranrothe Farbe nicht mehr hervorgerufen werden, was dagegen sogleich mit dem Tantaloxyd der Fall war, das nicht mit Hydrothion-Ammoniak behandelt wurde.

Durch diese Methode, das Tantaloxyd vom Zinnoxyd und besonders von der Wolframsäure zu scheiden, zu der gewiſs kein Chemiker à priori greifen würde, konnten wir hoffen, zu einem einigermaſsen genügenden Resultat der Analyse zu gelangen.

A.

1) 5 Gramme geschlämmten und nachher geglühten Tantalitpulvers wurden in einem Platintiegel mit 40 Grammen pulverisirten sauren schwe-

felsauren Kalis *) gemischt, worauf das Gemenge geschmolzen und glühend erhalten wurde, bis es eine klare Auflösung bildete, worin nichts am Boden des Tiegels unaufgelöst schien. Die abgekühlte Masse wurde mit warmem Wasser ausgezogen, die Auflösung abgegossen, und das unaufgelöste zu wiederholtenmalen mit Wasser ausgekocht.

2) Die unaufgelöste weifse Masse wurde 12 Stunden im bedeckten Kolben mit Hydrothion-Ammoniak digerirt, wobey sie dunkelgrün wurde. Die brandgelbe Flüssigkeit wurde abgegossen, und das unaufgelöste mit gekochtem Wasser gewaschen dem nachher etwas Hydrothion-Ammoniak zugesetzt wurde; worauf das unaufgelöste mit Salzsäure digerirt wurde, welche die dunkle Farbe benahm. Das Oxyd wurde aufs Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und geglüht. Es wog 3,333 Gr.

3) Die Auflösung in Hydrothion-Ammoniak wurde mit Salpetersäure gefällt, der Niederschlag aufs Filtrum genommen und hierauf in Königswasser aufgelöst, welches Wolframsäure unaufgelöst zurück liefs, die nach Auswaschen mit schwefelsäurehaltigem Wasser, wovon sie nicht aufgelöst wird, geglüht wurde, und 0,289 Gr. Wolframsäure zurückliefs.

4) Die Auflösung in Königswasser wurde mit caustischem Ammoniak gefällt, und der Hinterhalt des nicht ausgefällten Zinns durch Zusatz

*) Das Salz war zuvor geglüht worden, um alles Aufkochen von Feuchtigkeit oder überschüssiger Säure zu verhüten.

von etwas bernsteinsaurem Ammoniak ausgeschieschieden; die Niederschläge wogen zusammen, nach dem Glühen im offenen Tiegel, 0,244.

5) Die Säure, womit das Tantaloxyd nach dem Hydrothion-Ammoniak behandelt wurde, wurde zu der Lösung und dem Spülwasser von Nr. 2 gemischt, worauf die freye Säure mit caustischem Ammoniak gesättigt, und die Flüssigkeit zu einem geringeren Volumen abgeraucht wurde. Bernsteinsaures Ammoniak fällte daraus Eisenoxyd, welches nach Verbrennung im offenen Tiegel 0,69 Gr. wog, und bey Wiederauflösung in Salzsäure 0,1575 Zinnoxyd unaufgelöst zurückliefs. Es blieben mithin für das Eisenoxyd 0,5325.

6) Die mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällte Flüssigkeit wurde durch kohlensaures Kali kochend gefällt, der Niederschlag wurde aufs Filtrum genommen, und gab geglüht 0,51 Gr. Manganoxyd. Die Analyse hatte mithin gegeben:

Tantaloxyd	3,333	66,66
Wolframsäure	0,289	5,78
Zinnoxyd	0,401	8,02
Eisenoxyd	0,532	10,64
Manganoxyd	0,510	10,20
	5,065	101,30

Einige Versuche welche nach der Hand mit dem Mangangehalt gemacht wurden, gaben Veranlassung, Kalkerde darin zu vermuthen.

B.

Es wurde ein Stück von der gröfseren Tantalit Stufe abgeschlagen, welche zur Untersuchung des specif. Gewichts des Fossils gedient hatte. Es wurde zu Pulver zerrieben, und geschlämmt.

1) 4 Gramme von dem gelinde geglühten Steinpulver wurden zur völligen Auflösung mit 30 Gramm. saurem schwefelsauren Kali geschmolzen. Das nach der Behandlung mit Hydrothion-Ammoniak und Salzsäure rückständige Tantaloxyd wog geglüht 2,73 Gram.

2) Die Auflösung in Hydrothion-Ammoniak wurde durch rauchende Salpetersäure gefällt, und gab, nach einer gleichen Behandlung wie bey der vorhergehenden Analyse 0,1792 Gr. Wolframsäure und 0,2885 Gr. Zinnoxyd. Die mit rauchender Salpetersäure gefällte Flüssigkeit wurde zur Trocknifs abgeraucht, und gelinde erhitzt. Sie liefs nach der freywilligen Verpuffung des salpetersauren Ammoniaks eine gelbe Masse zurück, welche nach völligem Ausglühen 0,073 Gr. wog, und Wolframsäure war.

3) Die Auflösung in Wasser, nebst der Auflösung in Salzsäure von (1), wurde mit etwas Salpetersäure gekocht, neutralisirt und mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt. Der rothe Niederschlag wurde aufs Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und im offenen Tiegel verbrannt, wonach 0,425 Gr. Eisenoxyd zurückblieben, die bey Wiederauflösung in Salzsäure 0,042 Gr. Zinnoxyd unaufgelöst hin-

terliefsen. Es bleiben mithin für das reine Eisenoxyd blofs 0,383 Gr.

4) Die mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällte Flüssigkeit wurde in einer Flasche mit Hydrothion-Ammoniak gemischt, welches daraus einen pomeranzengelben Niederschlag abschied. Die Flasche wurde zugepfropft, und die Flüssigkeit stehen gelassen, um sich zu klären, worauf sie abgegossen wurde; der Niederschlag wurde aufs Filtrum genommen, wovon er durch Salpetersäure weggebracht und nachher durch kohlensaures Kali kochend gefällt wurde. Er gab nach dem Glühen 0,286 Gr. Manganoxyd.

5) Die mit Hydrothion-Ammoniak gefällte Flüssigkeit wurde mit kleesaurem Ammoniak gemischt, wovon ein weifser Niederschlag entstand, der nach Verbrennung der Kleesäure, mit Schwefelsäure 0,114 Gr. Gyps gab, welche 0,0475 Gr. reiner Kalkerde entsprechen.

Die Analyse hatte mithin gegeben:

Tantaloxyd . .	2,7300 .	68,22
Wolframsäure . .	0,2475 .	6,19
Zinnoxyd . .	0,3310 .	8,26
Eisenoxyd . .	0,3830 .	9,58
Manganoxyd . .	0,2860 .	7,15
Kalkerde . .	0,0475 .	1,19
	4,0250	100,59

C.

Dieselbe Analyse wurde an einer Stufe wiederholt, die einige Spuren eines krystallinischen Gefüges zeig-

te, ähnlich denen, die man bisweilen beym Finnischen Tantalit antrifft. 3,33 Gr. wurden zur Analyse angewendet, welche gaben:

Tantaloxyd	2,2115	66,345
Wolframsäure	0,2040	6,120
Zinnoxyd	0,2800	8,400
Eisenoxyd	0,3690	11,070
Manganoxyd	0,2200	6,600
Kalkerde	0,0500	1,500
	3,3395	100,189

Die Uebereinstimmung zwischen diesen Analysen zeigt folglich, dafs das Fossil in allen diesen untersuchten Stücken von derselben Zusammensetzung müsse gewesen seyn. — Nun bieten sich mehrere Fragen zur Beantwortung dar. In welchem Zustand findet sich das Eisen und Mangan darin? Läfst sich ein so beschaffenes Fossil wie das in Frage stehende, als ein chemisches Ganzes ansehen? Oder mufs es zur Classe der gemengten Fossilien gerechnet werden?

Was die erste Frage betrifft, nämlich den Oxydationszustand des Eisens und Mangans, so läfst sich diese von mehrern Seiten her beantworten. Das Fossil wirkt nicht auf die Magnetnadel und sollte daher angesehen werden können als nichts anderes enthaltend, als rothes Eisenoxyd; da aber dasselbe auch mit kohlensaurem Eisenoxydul der Fall ist, ehe die Kohlensäure durchs Glühen verjagt ist, so kann dieses nichts über die Oxydations-Stufe des Eisens im Tantalit entscheiden.

Dafs diese Metalle als Oxydule, d. h. im nie-

drigsten Basifications-Grad darin enthalten seyen, scheint aus folgenden Umständen geschlossen werden zu können: 1) die Analysen ergaben keinen Verlust, sondern vielmehr einen kleinen Ueberschuſs an Gewicht. Da der Verlust gewöhnlich unvermeidlich ist, so ist es klar, daſs er auch in diesem Versuch statt haben muſs; daſs er aber durch einen Zuschuſs an Gewicht verdeckt wurde, kam daher, daſs die Oxydule sich während der Analyse zu Oxyden verwandelt haben, und in diesem Zustand gewogen wurden.

2) Der Tantalit hat in seinem Aeuſsern groſse Aehnlichkeit mit Wolfram und mit dem in Frankreich gefundenen phosphorsaurem manganhaltigen Eisensalz, von welchen es sich durch mehr directe Versuche beweisen läſst, daſs sie diese Metalle im Zustand von Oxydulen enthalten, und da zwischen den chemischen Verbindungen des Eisenoxyduls und Eisenoxyds ein groſser augenscheinlicher Unterschied statt findet, so scheint der Tantalit dieselben Basen enthalten zu müssen, wie der Wolfram, d. h. Eisenoxydul und Manganoxydul. (S. weiter unten die Beylage von den Wolframiaten).

3) Eine Portion Tantalitpulver wurde mit verglastem Borax in einem kleinen damit angefüllten Glas-Kölbchen zusammengeschmolzen, bis das Tantalitpulver völlig aufgelöst war. Das Glas hatte eine schwach grünliche Farbe. Derselbe Versuch wurde in einem kleinen Platintiegel mit einem genau schlieſsenden Deckel wiederholt, und das gleiche Resultat erhalten. Das Glas war unbedeutend dunkler gefärbt als es erhitzt wurde; aber da es vor dem

Löthrohr in der äufsern Flamme mit Zusatz von etwas Borax geschmolzen wurde, zeigte sich das Farbenspiel, welches das Eisenoxyd und Manganoxyd auszeichnet.

Was die andere Frage, nämlich die chemische Constitution dieses Fossils betrifft, so läfst sich diese wohl ziemlich leicht beantworten. Nach Anleitung dessen, was ich an einer andern Stelle geäufsert habe, kann kein anderes Fossil als ein ungemengtes oder mineralogisch einfaches, d. h. als ein aus einer einzigen chemischen Verbindung bestehendes angesehen werden, als entweder ein solches, an welchem man den Umstand wahrnehmen kann, wie z. B. bey Krystallisation, Sublimation, durch den es von der mechanischen Beymengung abgeschieden wurde, worin die Elemente oder deren gegenseitige Verbindungen sich ursprünglich in der Masse der Erde mufsten befunden haben; oder auch ein solches, das, ohngeachtet dergleichen Umstände sich nun nicht mehr bemerken lassen, deutlich blofs aus einer einzigen anerkannten oder wenigstens mit der Wahrscheinlichkeit übereinstimmenden chemischen Verbindung besteht. Nun stimmt es, auf der andern Seite, gewifs nicht mit dem, was wir bis jetzt von chemischen Verbindungen kennen, dafs die drey elektronegativen Oxyde, nämlich Tantaloxyd, Wolframsäure und Zinnoxyd, in einer und derselben chemischen Verbindung durch drey verschiedene elektropositive Oxyde, nämlich durch Eisenoxydul, Manganoxydul und Kalkerde, neutralisirt vorkommen sollten; dagegen ist es aber nicht nur wahrscheinlich, sondern ent-

schieden, dafs der gröfsere Theil der in der Masse der Erde vorkommenden Fossilien mechanische Gemenge von mehreren besonderen Verbindungen seyn müssen, weil es der Umstände, die solche Beymengungen abscheiden könnten, nur sehr wenig giebt, und auch diese wenigen unmöglich überall und gleich auf alle Verbindungen wirken können. Ich glaubte daher, dafs kein rationeller Mineralog den Schlufssatz bestreiten wird, dafs der Broddbo-Tantalit angesehen werden müsse als zu der Classe der zusammengeschmolzenen Fossilien gehörend, und dafs er folglich ein mechanisches Gemenge von Tantalit, Wolfram und Zinnstein seyn müsse, (der letztere vielleicht von gleicher Beschaffenheit mit dem von Finbo), zumal da die relativen Quantitäten der gefundenen Oxyde vollkommen damit auf die Art, die ich nun angeben werde, übereintreffen.

Wir werden aus dem Folgenden ersehen, dafs der Tantalit in seinem reinen Zustande, wie er bey Kimito in Finnland vorkommt, aus Tantaloxyd besteht, verbunden mit Manganoxydul und Eisenoxydul in einem solchen Verhältnifs, dafs diese beiden Oxydule gleiche Mengen Sauerstoff enthalten. (S. die Beylage über die Zusammensetzung des Tantalits.)

Wir werden weiter finden, dafs der Wolfram, so wie er in seinem reinen Zustande vorkommt, Wolframsäure enthält, verbunden mit denselben Oxydulen, aber in einem solchen Verhältnifs, dafs der Sauerstoff des Eisenoxyduls das Dreyfache ist von dem des Manganoxyduls, und der Sauerstoff der Wolframsäure das Dreyfache von dem Sauerstoff bei-

der Oxyde zusammengenommen. Der Broddbo-Tantalit enthält 6 bis 6,2 Proc. Wolframsäure, deren Sauerstoff 1,2 bis 1,24 ist, und welcher mithin 1,874 Procent Eisenoxyd vom Gewicht des Steins, in dem Zustand, wie die Analyse es gegeben hat, und 0,625 Proc. Manganoxyd entspricht. Hieraus folgt, daſs der Tantalit 8,69 Procent Wolfram muſste enthalten haben.

Die Analysen haben weiter zwischen 8,26 und 8,4 Proc. Zinnoxyd gegeben. Aus den Untersuchungen, die wir über die am Finbo - Schurf vorkommenden Fossilien mitgetheilt haben, ergiebt sich, daſs das Zinnoxyd die gleiche Eigenschaft besitzt wie das Tantaloxyd, eine Säure vorzustellen und elektronegativ zu seyn, daſs es aber in Ansehung seiner äuſserst schwachen Affinitäten von einer sehr geringen Menge Basis gesättigt wird, die wohl hier ohne groſsen Fehler vernachlässigt werden könnte. Wir wollen aber, dem Resultat der Analyse des Zinnsteins zufolge, für 8,4 Zinnoxyd, 0,268 Eisenoxyd nebst 0,09 Manganoxyd abziehen, so bleiben gegen 66,345 Th. Tantaloxyd, 8,93 Th. Eisenoxyd, 5,998 Th. Manganoxyd und 1,5 Th. Kalkerde übrig. Der Sauerstoff dieser letzteren ist 0,42; der des Manganoxyds, reducirt auf das Oxydul, in welchem Zustand es im Stein vorkommt, ist 1,2 und der des Eisenoxyduls 1,78; d. h. der Sauerstoff des Manganoxyduls ist das 3fache von dem der Kalkerde, und der des Eisenoxyduls mit sehr geringer Abweichung, das 4fache. Der Sauerstoffgehalt aller zusammengenommen ist 3,4. Wenn aber den Untersuchungen über die Zusammensetzung des Tantaloxyds zufolge, die

ich im Folgenden anführen werde, das Tantaloxyd 5,1 Proc. Sauerstoff enthält, so müssen 66,345 Th. 3,38 Th., oder gleich viel mit dem gefundenen Sauerstoffgehalt der Basen, enthalten.

Vergleichen wir die Resultate der Analysen, so finden wir, daſs die kleinen Differenzen sich alle um einen gemeinschaftlichen Punct drehen; wir können es daher als entschieden ansehen, daſs der Broddbo-Tantalit ein Gemenge ist von einer eigenen Art kalkhaltigen Tantalits mit Wolfram und mit derselben Art Zinnstein, die bey Finbo vorkommt.

Das in diesem Gestein vorkommende tantalhaltige Fossil dürfte daher betrachtet werden, als zusammengesetzt aus einer Partikel tantalsaurem Kalk, 3 Part. tantalsaurem Manganoxydul und 4 Part. tantalsaurem Eisenoxydul; oder nach elektrochemischen Ansichten, aus 2 Doppel-Tantalaten, nämlich einer Partikel eines Doppel-Tantalats von Kalkerde und Eisenoxydul und 3 Part. eines Doppel-Tantalats von Manganoxydul und Eisenoxydul. Die Formeln, welche seine Zusammensetzung ausdrücken, müssen daher werden:

$$\ddot{Ca}\ \ddot{Ta} + 3\ddot{Mn}\ \ddot{Ta} + 4\ddot{Fe}\ \ddot{Ta} \text{ oder}$$
$$(\ddot{Ca}\ \ddot{Ta} + \ddot{Fe}\ \ddot{Ta}) + 3(\ddot{Mn}\ \ddot{Ta} + \ddot{Fe}\ \ddot{Ta}).$$

Ist diese Auseinandersetzung der Zusammensetzung des Fossils die richtige, so besteht das eigentliche tantalhaltige Fossil aus:

Tantaloxyd	.	81,872
Eisenoxydul	.	9,178
Manganoxydul	.	7,124
Kalkerde	.	1,826

Das aus diesem Tantalit zusammengeschmolzene Fossil muſs bestehen aus:

Tantalit	Tantaloxyd .	67,586	82,552
	Manganoxydul .	5,902	
	Eisenoxydul .	7,560	
	Kalkerde .	1,504	
Wolfram	. . . . . .		8,690
Zinnstein	. . . . . .		8,758
			100,000

Die Quantitäten des Eisenoxyduls, welche sowohl im Tantalit, als im Wolfram und Zinnstein sich finden, würden nach dieser Aufstellung 10,77 Proc. Eisenoxyd, und das Manganoxydul 7,16 Manganoxyd gegeben haben, welches nahe mit den Resultaten der Analysen übereinstimmt.

4) *Gadolinit.* Seinen äuſsern Charakteren nach völlig ähnlich dem von Finbo, aber in weit gröſsern Stücken, so daſs man welche bis zu der Gröſse der Wallnüsse fand. Kein Zeichen einer krystallinischen Textur. (S. weiter die Beylage über die Gadolinite.)

5) *Yttrocerit.* Von ihm kommen hier bloſs ganz geringe Spuren vor, welche alle in Smaragd-Krystallen inne saſsen.

6) *Gahnit* in schönen, grasgrünen deutlich krystallisirten Octaedern, jedoch minder allgemein, mit Granat und Gadolinit in Quarz innesitzend.

7) *Granat* von gleicher Art mit dem bey Finbo, aber sehr oft in gröſseren Stücken, bisweilen mehrere Pfund schwer.

8) *Eine eigene Art Yttrotantal.* Von diesem fand sich bloſs ein einziges kleines Stück; er ist dem Gadolinit so ähnlich, daſs beynahe bloſs der Zufall uns Veranlassung gab, seine Verschiedenheit vom Gadolinit zu entdecken. Er zeichnet sich durch eine vollkommene Undurchsichtigkeit auch in den dünsten Kanten aus, während dagegen der Gadolinit durchscheinend grün ist. Er giebt ein durchaus grünes Pulver, während der Gadolinit ein graugrünes giebt. Mit Säuren bildet er keine Gallerte. Man fand bey einigen damit angestellten vorläufigen Versuchen, daſs er Tantaloxyd, Yttererde und Eisenoxydul enthalte. Eine genauere Kenntniſs seiner Zusammensetzung konnten wir nicht erhalten, weil wir bey genauer Untersuchung der aufgefundenen Gadolinite nicht mehr als dieses einzige kleine Stückchen entdecken konnten, das der Zufall in unsere Hände führte, und welches bereits zu unseren vorläufigen Untersuchungen aufgegangen war, ehe wir seine Merkwürdigkeit recht erkannten.

9) *Eine eigene Art Bergpech* in runden kuglichten Körnern. Es fand sich bloſs von der Quantität einiger wenigen Grane. Vor dem Löthrohre verbrannte es mit Flamme und einem ganz eigenen Geruch. Es wurde zu einer lichtgrünen Asche verbrannt, welche etwas Kupferoxydsalz hielt, und welche mit Flüssen ein grünes Glas gab, in welchem Zinn, wie gewöhnlich, das Kupfer anzeigte.

10) *Gediegen Wismuth* fand sich unter dem Grus, aber bloſs ein einziges Stück, von ungefähr

1½ Loth an Gewicht, vollkommen compact, und von einem blättrigen metallischen Bruch.

11) *Glimmer*, meistens von Silber-Glanz, in grofsen, mehrere Pfunde schweren Klumpen, theils gerad, theils krummschiefrig. Von der schwarzen Glimmer-Art kam bey Broddbo nichts, als hie und da eine Spur, vor.

12) *Albit*, seiner Textur und seinem Aussehen nach ähnlich dem bey Finbo, aber selten so vollkommen weifs.

13) *Feldspath*, und 14) *Quarz*, völlig ähnlich dem von Finbo.

15) Ein eigenes weifses, in kleinen Körnern krystallisirtes Fossil, so ähnlich dem Tuten-Zucker, dafs wir es unter uns *Zuckerstein* (*Sockersten*) zu nennen pflegten. Es ist hart, so dafs es mit dem Stahl Funken giebt, in Säuren unauflöslich, schmilzt träge vor dem Löthrohr und giebt mit Flüssen ungefärbte Gläser. Wir kamen noch nicht dazu, es genauer zu untersuchen.

16) *Flufsspath*, arsenikhaltig, ähnlich dem von Finbo.

Es verdient bemerkt zu werden, welch eine Menge verschiedener Körper an diesen kleinen Flechen zusammengeführt worden ist, unter denen mehrere zu den seltneren gehören. Somit haben wir hier unter den Metallen gefunden: Zinn, Wifsmuth, Eisen, Mangan, Zink *), Cerium, Wolfram, Tan-

*) Im Gahnit.

tal, Arsenik, Kupfer; unter den Erdarten: Kieselerde, Alaunerde, Yttererde, Beryllerde, Talkerde und Kalkerde, und überdiefs Flufssäure im Flufsspath, Yttrocerit und Pyrophysalith und Kali im Feldspath und Glimmer. Hiezu kommen nun noch die kleinen Stückchen Bergpech. Es ist sonderbar genug, dafs während oft durch grofse Bergstrecken hindurch eine und dieselbe Masse unverändert fortstreicht, man oft hie und da an einer Stelle so viele seltsame und verschiedenartige Substanzen zusammengemengt vorfindet.

(Die Fortsetzung folgt in einem der nächsten Hefte.)

Ueber die Untersuchung der Mineralwasser, vorzüglich in Beziehung auf die Wasser von Dunblane und Pitcaithly, von Bath, Selters, und anderer Bäder,

von

JOHN MURRAY.

Der königl. Gesellschaft zu Edimburg mitgetheilt am 20 Nov, 1814.

(Im Auszuge übertragen von Dr. *J. L. G. Meinecke*.)

Es ist noch unentschieden und vielleicht nie zu entscheiden, in welchem Zustande die Bestandtheile eines Mineralwassers sich befinden, ob die Säuren und Grundlagen darin als Doppelverbindungen abgesonderte Salze bilden, oder ob sämmtliche Säuren mit sämmtlichen Grundlagen in einer gemeinschaftlichen gegenseitigen Verbindung stehen. Angenommen die erste Meinung, welche die allgemeinste und vielleicht die wahrscheinlichere ist, so kann doch wenigstens nicht geleugnet werden, dafs die Verbindungen durch das Verfahren bey der chemischen Zerlegung Abänderungen erleiden kön-

nen, und daſs die ausgeschiedenen Doppelverbindungen nicht genau auf dieselbe Weise in dem Wasser sich befinden. Hiervon ein Beyspiel. Die Salze, welche man aus dem Wasser von Dunblane erhält, sind salzsaures Natron, salzsaurer Kalk und schwefelsaurer Kalk. Es ist leicht möglich, daſs der schwefelsaure Kalk bey der Zerlegung des Wassers gebildet wird und keineswegen einen ursprünglichen Bestandtheil desselben darstellt: die Schwefelsäure kann vielmehr mit dem Natron verbunden seyn, aber bey dem Fortgange der Abdunstung in der eingeengten Flüssigkeit auf einen Theil des salzsauren Kalkes einwirken, und durch wechselseitige Zersetzung eine entsprechende Menge von salzsaurem Natron und schwefelsaurem Kalk hervorbringen.

Diese aufgestellte Vermuthung ist von Wichtigkeit: eine Bestätigung derselben kann einiges Licht verbreiten über die Eigenschaften der Mineralwasser, und besonders über die Einwirkung derselben auf den menschlichen Körper. Das angeführte Beyspiel mag dieſs beweisen. Der schwefelsaure Kalk ist ein unwirksamer Körper, er kann also in diesem Zustande zur Wirksamkeit des Dunblaner Wassers nichts beytragen; auch die Anwesenheit des salzsauren Natrons kann auf die Heilkräfte dieses Wassers keinen bedeutenden Einfluſs haben; wenn aber die Bestandtheile dieser Salze in einer andern Verbindung sich befinden, wenn die Schwefelsäure mit Natron und ein Theil der Salzsäure mit der Kalkerde verbunden ist, so wird nicht allein die Menge des salzsauren Kalks erhöht, wo-

von die vorzügliche Heilkraft dieses Wassers bey allgemeiner krankhafter, besonders scrophulöser Constitution des Körpers abhängt, sondern es ist auch die abführende Kraft desselben erklärt, welche ohne die Anwesenheit des schwefelsauren Natrons hier völlig unbegreiflich ist, indem diefs Wasser kein anderes Salz enthält, welches diese Wirkung hervorbringen könnte.

Auf dem geraden Wege des Versuchs läfst sich hier nichts entscheiden; denn auf welche Weise man auch die Zerlegung veranstaltet, immer mufs die Bildung des schwefelsauren Kalks befördert werden. Gewinnt man den schwefelsauren Kalk vermittelst der Abdampfung, so ist diefs kein Beweis, dafs dieser Körper wirklich als solcher vorhanden gewesen sey, da die Einengung der Flüssigkeit eben sowohl dessen Bildung veranlafst, und die Einwirkung des schwefelsauren Natrons auf den salzsauren Kalk begünstigt haben kann. Die Ausscheidung desselben durch ein fällendes Mittel, etwa durch Alkohol, ist derselben Ungewifsheit unterworfen: denn ein gewisser Grad von Einengung der wäfsrigen Auflösung mufs vorangehen, wenn ein Niederschlag erfolgen soll, und der Alkohol vermehrt noch diese Einengung, indem derselbe mit dem Wasser sich verbindend, die auflösende Kraft desselben vermindert, und dadurch die Kraft der Anziehung vermehrt, welche die Stoffe dahin bestimmt, die am wenigsten löslichen Verbindungen einzugehen. Hat man noch auf eine andere Weise die Zersetzung vorgenommen, hat man etwa sämmtliche Kalkerde durch ein Reagens gefällt, so bleibt

man ebenfalls in Ungewifsheit, ob diese Erde gänzlich mit Salzsäure oder zum Theil mit Schwefelsäure verbunden gewesen. Auch die Schwefelsäure kann man fällen, ohne gewifs zu seyn, ob sie vorher mit Natron oder mit Kalkerde eine Verbindung gebildet habe.

Bey der Abdampfung mehrerer Mineralwasser scheidet sich der schwefelsaure Kalk nicht so schnell aus, als der hohe Grad seiner Schwerauflöslichkeit erfordert: diese Beobachtung würde zu dem Schlusse berechtigen, dafs dieser Körper nicht als solcher in dem Wasser vorhanden seyn könnte, spräche nicht die Erfahrung dagegen, dafs die Salze durch gegenseitige Einwirkung ihre Auflöslichkeit erhöhen: defshalb kann der schwefelsaure Kalk in Verbindung mit andern Salzen allerdings wohl in einer geringern Menge Wasser sich aufgelöst erhalten, als derselbe für sich allein zur Auflösung erfordert.

Kann aber schwefelsaures Natron in beträchtlicher Menge mit salzsaurem Kalk in einer Auflösung vorhanden seyn, ohne dafs eine Zersetzung vorgeht und schwefelsaurer Kalk niederfällt? dafs diefs möglich sey, zeigen Versuche. Verschiedenen Abtheilungen von vier Unzen Dunblaner Wasser wurden 5, 10, 15, 20 und endlich 30 Gran schwefelsaures Natron zugesetzt, und niemals entstand ein Niederschlag, selbst nach 24 Stunden fand sich die Mischung ungetrübt und unverändert. In den meisten dieser Mischungen war die Menge des schwefelsauren Natrons hinreichend, den sämmtlichen salzsauren Kalk in Gyps zu verwandeln,

und die Flüssigkeit war längst unvermögend, den Gyps aufgelöst zu erhalten. Die Flüssigkeit wurde durch Abdampfen sogar bis auf einen gewissen Grad vermindert, ohne dass eine Fällung eintrat. Hieraus scheint sich zu ergeben, dass hier kein schwefelsaurer Kalk gebildet worden, und dass schwefelsaures Natrum und salzsaurer Kalk in einer sehr verdünnten Auflösung neben einander bestehen können, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Einen andern Beweis für die Annahme, dass der schwefelsaure Kalk mehrerer Mineralwasser erst im Verlauf der Abdunstung durch die gegenseitige Einwirkung des schwefelsauren Natrons und des salzsauren Kalks entstehe, giebt die Erfahrung, dass durch den Zusatz von schwefelsaurem Natron die Menge des schwefelsauren Kalks in der eingeengten Flüssigkeit vermehrt wird. Wenn man einer Pinte Dunblaner Wasser 10 Gran krystallisirtes schwefelsaures Natron zusetzt, so erhält man bey der Abdampfung 4 Gran *) schwefelsauren Kalk, welches doppelt so viel ist, als dieselbe Menge Wasser ohne Zusatz gegeben haben würde. Diess beweist, dass, wenn schwefelsaures Natron in diesem Wasser aufgelöst wird, bey der Abdampfung eine verhältnissmäfsige Menge von schwefelsaurem Kalk, und folglich auch von salzsaurem Natron gebildet wird.

*) Hier scheint ein Druckfehler zu seyn: die Zahl ist zu klein, wie die nachfolgende Angabe der Bestandtheile des Dunblaner Wassers zeigt. Wahrscheinlich 7.
Mke.

Diese Versuche beweisen zwar nicht entscheidend, dafs in dem erwähnten Mineralwasser die Schwefelsäure an Natron gebunden ist, allein sie geben doch dieser Annahme eine hohe Wahrscheinlichkeit, zumal wenn damit die Bemerkungen über die Wirkungen dieses Wassers zusammengestellt werden.

Diese Annahme zugegeben, müssen die Angaben des Gehalts vieler Mineralwasser ganz anders ausgedrückt werden, als bisher geschehen. Gyps und Kochsalz, welche der Chemiker in so vielen Heilbrunnen findet, werden entweder ganz oder zum Theil aus den Angaben des Gehalts derselben verschwinden und ihre Stelle wirksamern Salzen abtreten, von welchen die Heilkräfte bestimmter abgeleitet werden können. Hiervon einige Beyspiele.

Die neuentdeckte Heilquelle zu Dunblane giebt (nach *Murray* und *Ellis*) auf den bekannten Wegen chemischer Zerlegung aus einer Pinte folgende Bestandtheile:

Salzsaures Natron .	24,00	Gran
Salzsaure Kalkerde .	18,00	—
Schwefelsaure Kalkerde	3,50	—
Kohlensaure Kalkerde .	0,50	—
Eisenoxyd . . .	0,17	—
	46,17	Gran

An die Stelle von 3,5 Gran schwefelsaurer Kalkerde treten hier 3,7 Gran schwefelsaures Natron, welche das Aequivalent für jene Menge schwefelsaure Kalkerde sind. Aber diese schwefelsaure Kalkerde ist auf Kosten eines Theils von salzsaurer

Kalkerde gebildet worden, und diese Bildung wird von der Entstehung einer gewissen Menge salzsauren Natrons begleitet, also wird das Verhältniſs des erstern Salzes etwas gröſser seyn und die Menge des letztern in demselben Maaſse vermindert werden. Da nun das Aequivalent für 3,5 Gran schwefelsaure Kalkerde 2,8 Gr. salzsaure Kalkerde ist, so muſs diese Menge zu der angegebenen Zahl der salzsauren Kalkerde hinzugesetzt werden; und 3 Gran werden als Aequivalent von der Menge des salzsauren Natrons abgezogen. Hiernach ist der wahre Gehalt des Dunblaner Wassers folgender:

Salzsaures Natron .	21,00	Gran
Salzsaure Kalkerde .	20,80	—
Schwefelsaures Natron	3,70	—
Kohlensaurer Kalk .	0,50	—
Eisenoxyd . . .	0,17	—
	46,17	Gran

Das schon länger bekannte Wasser von *Pithcaithly* ist dem von Dunblane sehr ähnlich, nur schwächer. Es enthält nach *Murray* und *Ellis* in einer Pinte, auſser 1 Cubikzoll Kohlensäure und ½ Cubikzoll atmosphärischer Luft:

Salzsaures Natron .	13,4	Gran
Salzsaure Kalkerde .	19,5	—
Schwefelsaure Kalkerde	0,9	—
Kohlensaure Kalkerde .	0,5	—
	34,3	Gran

Da hier die Menge des schwefelsauren Kalks weit geringer ist, als sie in dem Dunblaner Wasser gefunden wird, so kann man sie vielleicht für einen

ursprünglichen Bestandtheil ansehen: wenn man aber die wahrscheinlichere entgegengesetzte Ansicht annimmt, so ist der eigentliche Gehalt des Wassers von Pithcaithly:

Salzsaures Natron .	12,7	Gran
Salzsaure Kalkerde .	20,2	—
Schwefelsaures Natron .	0,9	—
Kohlensaure Kalkerde .	0,5	—
	34,3	Gran

Nach derselben Ansicht kann hier auch die kohlensaure Kalkerde während der chemischen Untersuchung gebildet worden seyn, im Wasser selbst aber als kohlensaures Natron sich befinden: indefs ist die Menge derselben so gering und die kohlensaure Kalkerde findet sich in Wassern so allgemein verbreitet, dafs sie hier für einen ursprünglichen Bestandtheil füglich gehalten werden darf. Wenn aber die kohlensaure Kalkerde in beträchtlichern Mengen sich vorfindet, vorzüglich in Mineralwassern, welche kein Uebermafs von Kohlensäure enthalten, wodurch deren Auflösung erleichtert wird, so mufs man diesen im Wasser beynahe unauflöslichen Körper für ein Product der Analyse ansehen.

Es ist gewifs nicht zufällig, dafs fast alle seit Bergmann mit einiger Genauigkeit angestellten Untersuchungen der mineralischen Wasser, welche Gyps enthalten, auch salzsaures Natron als Bestandtheil derselben finden, und dafs der Gyps niemals fehlt, wenn salzsaures Natron und salzsaure Kalkerde zugleich in einem Wasser gegenwärtig sind.

Die Annahme, dafs Gyps und Kochsalz gänzlich oder wenigstens zum Theil während der chemischen Untersuchung entstehen, giebt davon den Grund an.

Man hat sich bis jetzt vergeblich bemüht, die Heilkräfte der berühmten Quellen von Bath zu erklären, da die Bestandtheile, welche der Chemiker darin findet, zum Theil von unbedeutender und gröfstentheils ohne alle Wirksamkeit sind. Sie sollen nämlich nach der neuesten und genauesten Untersuchung von Philips in einer Pinte enthalten:

Schwefelsaure Kalkerde	9,0	Gran
Salzsaures Natron .	3,3	—
Schwefelsaures Natron	1,5	—
Kohlensaure Kalkerde	0,8	—
Kieselerde . .	0,2	—
	14,8	Gran nebst 1,2 Cubikzoll Kohlensäure und $\frac{1}{28}$ Gran Eisenoxyd.

Die grofse Menge schwefelsaurer Kalkerde, die kohlensaure Kalkerde und die Kieselerde sind hier völlig unwirksam, und von der geringen Menge salzsauren und schwefelsauren Natrons und kohlensauren Eisenoxyds können die höchst kräftigen Wirkungen dieses Wassers nicht abhängen, zumal da es nur in geringen Mengen genommen werden darf. Einige haben ihm daher alle Heilkräfte absprechen wollen; allein das Gegentheil zeigt sich deutlich genug, und die Kraft dieses Wassers äufsert sich schon durch seine höchst verderblichen Wirkungen, wenn es nicht mit Vorsicht genommen wird. Andere haben durch verschiedene Annahmen diese Kräfte zu erklären gesucht. Sie beriefen sich ent-

weder auf die Beobachtung, die in gewisser Hinsicht nicht geleugnet werden kann, dafs kleine Mengen in vielem Wasser aufgelöst, wegen ihrer Verdünnung mehr Wirkung auf den Körper äufsern, als man von denselben Mengen im zusammengedrängten Zustande erwarten dürfe. Oder man nahm an, dafs die Wärme des Wassers dessen Wirksamkeit erhöhe, und besonders die Wirkung des Eisens befördere. Oder man schrieb einigen der Bestandtheile noch unbekannte Kräfte zu: es sollte z. B. (nach Saunders) das Stickgas, welches aus dem Wasser entweicht und (nach Gibbes) der geringe Gehalt an Kieselerde eine besondere Wirkung auf das thierische Leben ausüben.

Dafs alle diese Erklärungen sehr ungenügend sind, ist kaum nöthig zu bemerken. Nach der Annahme, dafs die Bestandtheile, welche bey der Zerlegung gefunden werden, im natürlichen Mineralwasser in anderer Verbindung stehen, erhalten die Quellen von Bath eine weit wirksamere Mischung. Auf Kosten von 3,1 Gran salzsauren Kalkerde, welche bey Philipps fehlet, haben sich 3,3 Gran salzsaures Natrum gebildet, welche in der natürlichen Mischung nicht vorhanden sind, aber bey der Analyse gefunden werden. Um diese Zersetzung hervorzubringen, müssen 4 Gran schwefelsaures Natrum anwesend seyn, welche zugleicher Zeit 3,8 Gran schwefelsaure Kalkerde bilden. Hierdurch wird die Menge der schwefelsauren Kalkerde beynahe um die Hälfte vermindert, das salzsaure Natrum verschwindet ganz, und an deren Stelle tritt salzsaure Kalkerde und eine gröfsere Menge von schwefelsaurem Natron. Die wahren

Bestandtheile des natürlichen Wassers von Bath sind also folgende.

Schwefelsaure Kalkerde	5,2	Gran
Salzsaure Kalkerde .	3,1	—
Schwefelsaures Natron	5,5	—
Kohlensaure Kalkerde	0,8	—
Kieselerde . .	0,2	—
	14,8	Gr. u. eine kleine Menge kohlensaures Eisenoxyd, bestehend aus $\frac{1}{18}$ Gran Oxyd u. 1,2 C. Z. Säure.

Diese Mischung, verglichen mit andern ähnlichen Mineralwassern, hat das Besondere, dafs sie mehr schwefelsaures Natron enthält, als zur Umsetzung der salzsauren Kalkerde in schwefelsaure Kalkerde nöthig ist. Daher erhält man bey der Abdampfung keine salzsaure Kalkerde und daher auch die äufserordentlich grofse Menge schwefelsaurer Kalkerde, bey deren Bildung noch etwas schwefelsaures Natron übrig bleibt. In den Wassern von Dunblane und Pitcaithly hingegen befindet sich nur wenig schwefelsaures Natrum, die salzsaure Kalkerde ist in weit gröfserer Menge vorhanden, und wird von salzsaurem Natron begleitet: daher bey deren Untersuchung die gänzliche Abwesenheit des schwefelsauren Natrons, die geringe Menge von schwefelsaurer Kalkerde und das Uebermafs an salzsaurer Kalkerde.

Die Wasser von Cheltenham geben bey der Zerlegung schwefelsaures Natrum, schwefelsaure Bittererde und schwefelsaure Kalkerde mit salzsaurem Natron, salzsaurer Bittererde, kohlensaurer Bitter-

erde und Eisenoxyd verbunden. Hieraus darf man nicht schliefsen, dafs diefs ihre wahren Bestandtheile sind; es ist viel wahrscheinlicher, dafs sie vor der Abdampfung salzsaure Kalkerde enthalten, welche mit schwefelsaurem Natron das salzsaure Natron und die schwefelsaure Kalkerde hervorbringt. Da die kohlensaure Kalkerde, welche im Wasser fast unauflöslich ist, in diesen Wassern so reichlich gefunden wird, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs auch diese keinen ursprünglichen Bestandtheil der Wasser ausmacht, sondern vielmehr das kohlensaure Natron, welches bey der Einengung durch Abdampfen die schwefelsaure und salzsaure Talkerde zersetzt, und damit kohlensaure Talkerde mit einem verhältnifsmäfsigen Antheile von schwefelsaurem und salzsaurem Natron darstellt.

Die Wasser von Spaa, Pyrmont und Selters zeichnen sich dadurch aus, dafs sie eine grofse Menge Kohlensäure und kohlensaures Natron erhalten, wozu noch kohlensaure Bittererde Kalkerde, und salzsaures Natron sich gesellen. Dieses Vorkommen des salzsauren Natrons mit den kohlensauren Erden führt zu der Vermuthung, dafs die wirklichen Bestandtheile dieser Wasser kohlensaures Natron, salzsaure Bittererde und salzsaure Kalkerde seyn müssen, und dafs das kohlensaure Natron in gröfserer Menge vorhanden ist, als die Zerlegung anzeigt, dafs aber dieses während der Abdampfung des Wassers die salzsaure Bittererde und Kalkerde zersetzt, und damit die kohlensauren Erden und eine gröfsere Menge von salzsaurem Natrum bildet, als diese Wasser ursprünglich enthalten.

Das Selterwasser, das reinste unter den vorhin genannten Wassern, da es weder Eisen noch irgend ein schwefelsaures Salz enthält, kann diese Ansicht vorzüglich deutlich machen: es enthält, nach Bergmann, in einer Pinte:

Kohlensaure Kalkerde	3,0	Gran	
Kohlensaure Bittererde	5,0	—	
Kohlensaures Natron	1,4	—	(oder 4 Gr. krystallisirtes)
Salzsaures Natron	17,5	—	
	26,9	Gran und 17 Cubikzoll Kohlensäure.	

Die ursprünglichen Bestandtheile aber sind:

Salzsaure Kalkerde	3,8	Gran	
Salzsaure Bittererde	5,0	—	
Kohlensaur. Natron	10,3	—	(oder 18 Gran krystallisirtes)
Salzsaures Natron	7,8	—	
	26,9	Gran und 17 Cubikzoll Kohlensäure.	

Denn 3 Gran gefundene kohlensaure Kalkerde sind ein Aequivalent für 3,8 Gr. wirkliche salzsaure Kalkerde, so wie 5 Gran kohlensaure Bittererde in dem Zustande, in welchem Bergmann sie erhielt, nämlich als getrocknetes Pulver, ein Aequivalent für 5 Gran wirkliche salzsaure Bittererde geben. Um das erste dieser salzsauren Salze in ein kohlensaures zu verwandeln, sind 3,2 Gr. trocknes kohlensäuerliches Natrum nothwendig, für das zweyte Salz hingegen 5,7 Gr., zusammen 8,9 Gr.; hinzugerechnet 1,4 Gran, welche in den gefundenen 4 Gr. krystallisirtem kohlensäuerlichen Natron enthalten sind,

beträgt das Ganze 10,3 Gran trocknes oder 18 Gr. krystallisirtes kohlensäuerliches Natron. Endlich entstehen bey der Zersetzung der salzsauren Erden 9,7 Gr. salzsaures Natron, welche von 17,5 Gran bey der Zerlegung gefundenem salzsauren Natron abgezogen, 7,8 Gran übrig lassen, als wirklich in dem Selterwasser zugegen.

Dagegen könnte man einwenden, daſs eine so groſse Menge von kohlensaurem Natron mit salzsaurer Kalkerde und Bittererde nicht zusammen bestehe, ohne sie zu zersetzen, und daſs folglich die angegebene Zusammensetzung des Wassers nicht zuläſslich sey, sondern daſs man die von Bergmann angezeigte annehmen müsse, zumal da ein Uebermaaſs an Kohlensäure die kohlensaure Kalkerde und Bittererde aufgelöst erhalte: allein Versuche zeigen, daſs jene durch die Berechnung gefundene Menge von Salzen unabhängig von Kohlensäure in einer Pinte Wasser sich auflösen läſst, ohne die Auflösung zu trüben. Dasselbe bemerkt man an dem natürlichen Mineralwasser: auch wenn es der Luft so lange ausgesetzt wird, daſs es seine Säure verliert, und der Geschmack desselben kalisch geworden, so entsteht dennoch kein Niederschlag von kohlensauren Erden. Der Niederschlag findet dann erst Statt, wenn man Wärme anwendet, und die Abdampfung bis zu einem gewissen Grade treibt. Nicht weniger beweisend ist eine von Bergmann selbst angeführte Beobachtung. Die kohlensaure Kalkerde schlägt sich nämlich zuerst nieder, und fast ganz ohne Beymischung von kohlensaurer Bittererde; diese wird erst bey fortgesetzter Abdampfung abge-

sondert: man muſs die Abdampfung sogar bis zur Trockne treiben, und den Rückstand wieder in heiſsem Wasser auflösen, wenn man sie gänzlich gewinnen will; hieraus darf man den Schluſs ziehen, daſs die kohlensaure Bittererde nicht als aufgelöst in Kohlensäure anwesend ist, sondern daſs sie ihr Daseyn der Abdampfung verdankt, und folglich durch die Einwirkung des kohlensauren Natrons auf die salzsaure Bittererde entsteht. Diese Ansicht entspricht vollkommen den äuſsern Kennzeichen und den Heilkräften dieses Wassers. Der Geschmack desselben ist nach Entweichung der Kohlensäure nur lebhaft kalisch, eine unbegreifliche Erscheinung, wenn eine Pinte Wasser statt 18 Gran nur 4 Gran kohlensaures Natrum enthalten sollte. Es wirkt säurebrechend, ist wohlthätig bey geschwächter Verdauung, bey Krankheiten der Harnwerkzeuge und überhaupt bey Leiden, welche eine gelindstärkende Heilart erfordern. Diese Wirkungen würden nicht genügend zu erklären seyn, wenn man in dem Wasser nur eine so geringe Menge kohlensaures Natron verbunden mit so vielem salzsauren Natron und kohlensaurer Kalk- und Bittererde finden wollte; sobald man aber in diesem Wasser auſser freyer Kohlensäure eine beträchtliche Menge kohlensaures Natron in Verbindung mit salzsaurer Kalkerde und Bittererde und salzsaurem Natron annimmt, so erscheint es als eine weit kräftigere Mischung, woraus die Heilkräfte desselben auch bey geringer Menge (die mittlere Gabe ist eine halbe Pinte) leichter abgeleitet werden können.

Die künstliche Bereitung eines Selterwassers hat bis jetzt schon deſswegen nicht gelingen kön-

nen, weil man sie auf die Resultate chemischer Analysen gründete; allein nach Anleitung der angeführten chemischen Berechnung wird sie sehr erleichtert. Man löse die angegebenen Bestandtheile in Wasser auf, und schwängere die Auflösung mit Kohlensäure, oder, was noch leichter ist, man vereinige beide Operationen zu einer einzigen. Zu dem Ende löse man so viel kohlensaure Kalkerde, als zur Bildung der salzsauren Kalkerde erfordert wird, in sehr verdünnter Salzsäure auf, und hindere die Entweichung der Kohlensäure durch Verschliefsen des Gefäfses. Auf dieselbe Weise bilde man die salzsaure Bittererde und das salzsaure Natrum vermittelst kohlensaurer Bittererde und kohlensauren Natrons. Für die salzsaure Kalkerde werden in einer Pinte 3 Gran kohlensaures Natron erfordert, für die salzsaure Bittererde 5 Gran kohlensaure Bittererde, und für das salzsaure Natron 12,3 Gran krystallisirtes kohlensaures Natron. Dabey entstehen zugleich 6,2 Gran oder 13 Cubikzoll freye Kohlensäure, etwas weniger, als das natürliche Selterwasser enthält: wenn man diesen Gehalt ganz erreichen will, so mufs man statt des kohlensäuerlichen Natrons das gesättigte kohlensaure Natron anwenden, und zwar in dem Verhältnifs von 11 Gran. Dadurch gewinnt man 6 Cubikzoll Kohlensäure mehr, also zusammen 19 Cubikzoll, und folglich 2 Cubikzoll mehr, als das natürliche Selterwasser enthält *).

*) Das beste Verfahren ist folgendes: Ohngefähr 35 Gran Salzsäure von der Stärke, wie sie gewöhnlich im Han-

Die Betrachtungen dieser Abhandlung könnten noch über viele andere Wasser ausgedehnt werden, allein die gegebenen Beyspiele und Belege sind hinreichend, zu zeigen, daſs man auf die bekannten Untersuchungen der Mineralwasser kein unbedingtes Vertrauen setzen dürfe, daſs diese Untersuchungen vielmehr durch Anwendung chemischer Grundsätze und der Berechnung berichtigt werden müssen, und daſs diese Berichtigungen nicht allein bey der Verordnung der natürlichen Mineralwasser und bey der Ausmittelung ihrer Heilkräfte, sondern auch bey der künstlichen Bereitung derselben sicherer leiten können, als die Resultate bisheriger Analysen.

---

del vorkommt, mische man in einer starken Flasche mit einer Pinte Wasser dadurch, daſs man sie durch eine lange Röhre auf den Grund des Wassers leitet. Darauf sezte man 3 Gran grob gepülverten Marmor zu, und verstopfe die Flasche. Sobald der Marmor aufgelöst ist, schütte man 5 Gran gepülverte kohlensaure Bittererde hinzu, und endlich, nach deren Auflösung, 32 Gran krystallisirtes kohlensäuerliches Natron, oder besser, 27 Gran gesättigtes kohlensaures Natron, welches mehr Kohlensäure liefert. Man verstopfe die Flasche sorgfältig, kehre sie um, und schüttle sie. Die Auflösung ist bald vollendet; die Flüssigkeit ist klar; sie brauset beym Ausgieſsen und hat einen angenehmen Geschmack.

Ueber die Untersuchung verschiedener Pflanzenkörper und des Korks insbesondere,

von

CHEVREUL.

(Im Auszuge aus den Annal. de Chimie Nov. 1815. übertragen von Dr. *J. L. G. Meinecke*.)

Aus saftigen Pflanzentheilen kann der Chemiker durch Auspressen leicht den gröfsten Theil ihrer wesentlichsten Bestandtheile gewinnen, allein in den trocknen oder getrockneten Pflanzenkörpern sind die Bestandtheile gröfstentheils eine so innige Verbindung eingegangen, dafs selbst diejenigen, welche abgesondert in mehrern Mitteln sich leicht auflösen, nur mit gröfster Schwierigkeit ausgeschieden werden können. Er mufs daher oft kräftige Mittel, nämlich Säuren und Alkalien zu Hülfe ziehen, wodurch aber nicht allein die Stoffe, welche ausgezogen werden sollen, oft zerstört, sondern auch neue Verbindungen gebildet werden. Mehr Vortheile gewähren die schwächern Auflösungsmittel, nämlich Wasser und Alkohol, wenn deren Einwirkung durch die Hitze verstärkt wird. Da aber unter dem ge-

wöhnlichen Luftdrucke die Hitze dieser Auflösungsmittel wegen ihrer Verdampfung nicht hoch genug getrieben werden kann, so ist es nöthig, die Verdampfung zu hindern: diefs führt zu dem Gedanken, den Papinianischen Digestor anzuwenden, wie auch schon von *Collomb* bey der Untersuchung des Firnisses der Seide und von *Vauquelin* bey der Analyse der Haare geschehen ist. Allein diese Maschine, so wie sie bis jetzt nach der Angabe des Erfinders angewandt wird, ist für den chemischen Gebrauch zu unbehülflich, und läfst einen Theil der darin zersetzten Körper leicht entwischen; *Chevreul* hat sie bequemer eingerichtet, und zugleich in einen Destillirapparat verwandelt. Die Einrichtung dieses Apparats ist folgende.

Das Gefäfs besteht aus Kupfer, mit sehr wenigem Zink legirt. Die Gestalt desselben ist ein Cylinder von 167 Millimeter Tiefe und 9 Centimeter Weite; die Wände desselben sind 1 Centimeter dick; vier Millimeter vom Rande umgiebt auswärts den Cylinder ein starker Band mit vier Hervorragungen für die Schraubenlöcher, in welchen der Deckel festgeschroben werden kann.

Ein zweyter Cylinder, welcher genau in den vorigen pafst, ist von Silber, und am Rande umgebogen.

Eine silberne Scheibe, mit vielen kleinen Löchern wie ein Sieb durchbohrt, dient dazu, die zu behandelnden Körper in der Flüssigkeit des silbernen Gefäfses untergetaucht zu erhalten. Sie ist in der Mitte mit einer Handhabe versehen.

Die halbkugelförmige Haube des Gefäſses ist inwendig mit einer silbernen Platte überzogen. Sie paſst genau auf das Gefäſs, wie der Deckel einer Dose, und hat ebenfalls am Rande vier Hervorragungen mit Löchern für die Schrauben, welche sie auf dem Gefäſse befestigen.

Diese Haube hat oben eine Oeffnung von 8 Millimeter Weite, worin ein Kegelventil paſst. Eine cylindrische Büchse, mit Löchern zum Durchgange der Dünste, wird um diese Oeffnung geschroben. Das Ventil, welches in dieser Büchse spielt, wird durch eine messingene Spiralfeder niedergedrückt.

Um diese kleine Büchse, welche das Ventil enthält, wird eine zweyte gröſsere Büchse geschroben, woran das gekrümmte Rohr sich befindet, das die entwickelten Dünste fortleitet. An dem Rohre ist ein Ansatz befestigt, welcher in einen Vorstoſs paſst, und dadurch das Rohr mit einem tubulirten Ballon in Verbindung setzt. Auf diesen Ballon folgen zwey Woulfische Flaschen. Dieſse Gefäſse befinden sich in Schalen, welche dazu bestimmt sind, abkühlende Substanzen aufzunehmen.

Wenn man von diesem Apparate Gebrauch machen will, so legt man um den Rand des kupfernen Gefäſses einen Streif angefeuchteter feiner Pappe, und setzt den silbernen Cylinder, worin sich die zu untersuchende Substanz befindet, in das Gefäſs. Mit der silbernen Scheibe drückt man die Substanz nieder, und gieſst das Auflösungsmittel darauf. Auf den äuſsern Rand des Gefäſses legt man ebenfalls einen Streif feuchter Pappe, setzt die Haube dar-

auf, und schliefst sie mit Schrauben fest an. Die Büchse mit dem Ventile befindet sich schon auf der Haube. Nun setzt man den Destillir-Digestor in einen kleinen Windofen, und schraubt auch die Büchse mit dem Rohre auf die Haube. Vermittelst des Ansatzes und des Vorstofses wird das Rohr mit den Gefäfsen, welche die destillirenden Producte aufnehmen sollen, verbunden.

Bey der Erwärmung des Digestors gebraucht man die Vorsicht, die Hitze nur langsam nach und nach zu verstärken, und sobald die Destillation anfängt, dieselbe Temperatur zu unterhalten. Wenn man die Menge der Flüssigkeit, welche man in den Digestor geschüttet hat, genau bemerkt hat, so kann man aus der Menge der übergegangenen Flüssigkeit schliefsen, wie viel noch in dem Cylinder sich befindet, und wann die Operation unterbrochen werden mufs.

Wenn der Destillirdigestor seine Bestimmung ganz erfüllen soll, so mufs man die Hitze in demselben, nach Maafsgabe der Körper, welche untersucht werden sollen, abändern können. Je mehr Widerstand den Dämpfen entgegengestellt wird, um desto gröfser wird die Hitze: man mufs also die Feder, welche das Ventil niederdrückt, um so stärker spannen, je gröfsere Hitze man verlangt, wobey noch zu bemerken ist, dafs in der Wärme die Feder an Spannkraft verliert. Bey einiger Erfahrung und einiger Bekanntschaft mit der Maschine kann man die Hitze, welche irgend ein Versuch erfordert, leicht vorher bestimmen. Wenn für sehr feine Versuche die genaueste Angabe der Tempe-

ratur im Digestor nöthig seyn sollte, so müßte man im Deckel des Gefäßes einen Thermometer anbringen, der jedoch die Wärmegrade höchstens nur bis zum Siedepunkte des Quecksilbers anzeigen kann.

Die Vortheile, welche der Desillirdigestor bey der Untersuchung vegetabilischer und animalischer, so wie auch einiger mineralischen Körper gewährt, sind folgende;

1. Schwache Auflösungsmittel erhalten darin eine große Energie.
2. Die verflüchtigten Producte einer Operation werden in den Vorlagen gesammelt.
3. Kostbare Auflösungsmittel, wie Aether und Alkohol, gehen nicht verloren, und der untersuchte Körper, welcher durch die silberne Scheibe niedergedrückt wird, kann beym Aufschäumen nicht übergehen. Der silberne Einsatz erleichtert das Ein- und Ausschütten der Flüssigkeiten, und verhindert die Beymischung an Metalloxyden.
4. Die Hitze des Topfes kann durch die Feder des Ventils leicht erhöht oder vermindert werden.

Als Beweis der Brauchbarkeit dieses Apparats diene die Untersuchung des Korks, aus dessen Gewebe die schwierig zu lösenden Bestandtheile allein durch Wasser und Alkohol fast gänzlich ausgezogen worden sind.

Analyse des Korks.

Trocknen des Korks. Zwanzig Grammen feinzertheilter Kork, von bester Güte, von rosenrother Farbe und angenehmen Geruch, und befreyet von

dem rothen Staube der Poren, wurde in dem silbernen Gefäfse des Digestors im Marienbade erhitzt: es entwickelte sich ein aromatischer Geruch, und an der Glasplatte, womit das Gefäfs bedeckt war, setzten sich Tropfen ab. Diese Tropfen waren säuerlich von etwas beygemischter Essigsäure. Als die Entwicklung der Feuchtigkeit aufhörte, fand sichs, dafs der Kork 8 Decigrammen oder $\frac{1}{25}$ seines Gewichts durch das Trocknen in der Siedehitze verloren hatte.

Behandlung des Korks mit Wasser. Zwanzig Grammen getrockneter Kork wurden der Einwirkung des Wassers im Digestor übergeben. Die Feder drückte auf das Ventil mit einer Kraft von 5 Pfund. Zwanzig Mal wurde der Kork ausgezogen, jedes Mal mit 8 Deciliter Wasser, wovon aber jedes Mal nur zwey oder drey in den Ballon übergetrieben wurden.

Das übergegangene Wasser hatte einen starken Geruch nach Kork. Erkaltet setzte es eine krystallinische Substanz ab, welche aus gallussaurem Eisen, verbunden mit einem gelbfärbenden Stoffe bestand. Bey dem Abdampfen des Wassers verflüchtigte sich etwas Essigsäure und wohlriechendes Princip. Der Rückstand wurde mit Alkohol übergossen, und auf die gewöhnliche Weise destillirt, wobey der verflüchtigte Alkohol ohne fremde Beymischung überging. Dieser Rückstand, mit wenigem Wasser übergossen, theilte sich in zwey Körper, in eine gelblichbraune Flüssigkeit, und in eine öligte Substanz, welche von dem Wasser nicht aufgenommen wurde.

Untersuchung der gelblichbraunen Auflösung. Sie wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt. Auf dem Papiere blieb beynahe nichts zurück. Die Flüssigkeit war sauer, und hatte einen zusammenziehenden Geschmack. Sie brachte die Gallerte zum Gerinnen, und färbte das schwefelsaure Eisen braun, wodurch ihr Gehalt an Gerbstoff angezeigt wurde. Die Farbe der Flüssigkeit und die röthlichgelbe Farbe, womit sie das essigsaure Bley fällete, zeigte die Gegenwart eines gelbfärbenden Stoffs an. Auch enthielt sie eine stickstoffhältige Substanz: denn als sie mit kohlensaurem Baryt erhitzt wurde, so sonderte sich ein brauner Körper ab, welcher bey der Destillation kohlensaures Ammoniak entwickelte.

Untersuchung der öligen Substanz. Nachdem diese Substanz mehrere Male mit kochendem Wasser gewaschen worden, übergoſs man sie mit Alkohol: fast Alles löste sich auf. Die Auflösung war röthlichbraun. Das Curcumepapier, das essigsaure Bley, das schwefelsaure Eisen, die Gallerte und das oxalsaure Ammoniak zeigten darin die Gegenwart einer freyen Säure, eines gelbfärbenden Stoffs und eines kleinen Antheils Gallussäure, Gerbstoff und Kalkerde. Auch die Anwesenheit eines harzigen Körpers konnte nicht verkannt werden.

Der Kork wog nach der Digestion mit Wasser 17,15 Grammen: er hatte also an dieses Auflösungsmittel 2,85 Grammeu oder beynahe $\frac{1}{8}$ seines Gewichts abgegeben. Die Farbe desselben war röthlichgrau; an einzelnen Stellen war er pulverförmig geworden, und glich dem Holzstaube. Am Sonnen-

lichte betrachtet, schien er mit kleinen glänzenden Körnern besäet zu seyn. Er kann die Hälfte seines Gewichts Feuchtigkeit aufnehmen, ohne feucht zu werden.

Behandlung des Korks mit Alkohol, nach der Digestion mit Wasser. Die nach der Behandlung mit Wasser übriggebliebenen 17,15 Gramme Kork wurden darauf ebenfalls in dem Destillirdigestor mit Alkohol von 0,816 spec. Gewichts gekocht. Man machte funfzig Aufgüsse.

Die ersten acht Aufgüsse wurden besonders gesammelt: ihre Farbe war gelb. Bey dem Erkalten trübten sie sich und setzten eine gelblichweiſse Substanz ab, welche wirkliches Wachs war.

Diese Aufgüsse zusammengegossen und bis auf den sechsten Theil ihres Volums eingeengt, setzten kleine glänzendweiſse Krystalle eines wachsartigen Stoffs ab, welche *Chevreul Cerine* nennt.

Der freywilligen Verdunstung überlassen, schieden diese Aufgüsse eine weiche harzige Masse aus.

Nachdem sich diese Masse abgesondert hatte, blieb eine Flüssigkeit übrig, welche eine Mischung von etwas Cerine und Harz, mit den in der vorigen wäſsrigen Auflösung befindlichen Stoffen verbunden, enthielt. Die Flüssigkeiten des 9ten bis 50ten Alkoholaufgusses unterschieden sich von den ersten acht Aufgüssen kaum anders als durch ihren schwächern Gehalt. Hier ist also nur die nähere Untersuchung der Cerine und der harzigen Masse von Wichtigkeit.

Die Cerine. Sie kann mit keinem der bekannten Körper verwechselt werden. Ob sie ein reiner unvermischter Stoff sey, ist nicht leicht zu entscheiden; dafs aber dieser Stoff, wenn derselbe eine Verbindung seyn sollte; wenigstens eine Verbindung in bestimmten Verhältnissen darstellt, scheint sowohl seine Krystallisation als sein gleichbleibendes Verhalten zu beweisen. Er befindet sich in dem Korke nur in geringer Menge: zwanzig Gr. Kork gaben einmal nur 0,36 Gr. und ein anderes Mal 0,51 Gr. Cerine.

Die Cerine krystallisirt in kleinen weifsen Nadeln; wenn sie nicht mehrere Male im Alkohol aufgelöst worden, so hält sie immer noch gelbfärbendes Princip zurück. Sie zerfliefst nicht im siedenden Wasser, sondern erweicht blofs, und sinkt darin zu Boden; das Wachs verhält sich nicht also: es schmilzt schon bey 62,75 C. zu einer Flüssigkeit, welche auf dem Wasser schwimmt.

Auf glühende Kohlen gelegt verflüchtigt sie sich zu einem weifsen wohlriechenden Dampfe: hierin gleicht sie dem Wachse. In einer Retorte erhitzt giebt sie ein saures Wasser und eine gelbe flüssige Masse, welche beym Erkalten gröfstentheils krystallisirt. Etwas Kohle mit einer Spur von kohlensaurem Kalk bleibt zurück.

1000 Theile siedender Alkohol von 0,816 spec. Gew. lösen 2,42 Theile Cerine auf, während nur 2 Theile Wachs von derselben Menge aufgelöst werden. In der Wachsauflösung bleiben bey der Erkaltung glänzende Blättchen schwimmen, statt dafs in der erkalteten Cerinauflösung kleine nadelförmige Krystalle sich niederschlagen. Die Wachsauflösung-

röthet die Lakmustinktur; die Cerinauflösung zeigt keine Spur von Säure.

In Salpetersäure von 32° erhitzt, zergeht die Cerine, und sammelt sich an der Oberfläche in öligen Tropfen. Bey fortgesetzter Erhitzung entwickelt sich Salpetergas, und die Cerine löst sich auf. Die Säure wird gelb, und wenn Wasser hinzugeschüttet wird, so schlägt sich die Cerine in einem veränderten Zustande wieder nieder. Die Flüssigkeit enthält Oxalsäure.

Fünf Centigramme Cerine lösten sich nicht auf in einer starken Lösung von 5 Grammen reinem Kali, selbst nicht mit Hülfe der Hitze: die Flüssigkeit wurde bloſs gelb gefärbt. Beym Zuschütten von Salzsäure blieb sie ungetrübt. Die gelbe Farbe scheint also nur von einem gelbfärbenden Stoffe herzurühren, welcher noch in der Cerine zurückgeblieben.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, daſs die Cerine zwar in vieler Hinsicht dem Wachse gleicht, aber auch durch mehrere Eigenschaften, vorzüglich durch geringere Schmelzbarkeit, gröſsere Dichtigkeit und durch ihr Verhalten gegen den Alkohol von dem Wachse sich wesentlich unterscheidet.

Das weiche Harz. Es ist pommeranzengelb. Bey 20° ist es weich wie Vogelleim, und klebt stark an der Haut. An Geruch gleicht es dem grünen Harze des Alkoholextracts der Blätter. Der Geschmack ist etwas scharf. Es röthet den Lakmus, und schmelzt bey mäſsiger Wärme zu einem pommeranzenfarbnen Oele. Bey der Destillation erhält man eine flüssige

Säure, ein zähes braunes Oel, einige Gasarten und etwas Kohle. Hiebey verbreitet sich der Geruch nach verbranntem Kork. Alkohol, Aether lösen das Harz leicht auf, Kali nur zum Theil.

Es ist wahrscheinlich, daſs dieses Harz von der öligen Substanz, welche in der wäſsrigen Abkochung des Korks gefunden wird, nur durch eine gröſsere Beymischung von Fettigkeit sich unterscheidet, und daſs in beiden die Cerine und eine leichtflüssigere Fettigkeit, verbunden mit färbenden Stoffen, als wesentlichste Bestandtheile gegenwärtig sind.

Analyse des Korks, nach der Behandlung desselben mit Wasser und Alkohol.

Der Kork wog getrocknet 14 Gramme: er hatte also beynahe $\frac{1}{3}$ seines Gewichts durch die Abkochung mit Wasser und Alkohol verloren. Seine Gestalt hatte er vollkommen behalten. Wenn man ihn unter dem Vergröſserungsglase mit dem frischen Korke verglich, so fand man dasselbe Gewebe; das Einzige, wodurch er sich unterschied, war seine ins Grau übergehende rosenrothe Farbe.

Drey Gramme dieses digerirten Korks wurden in einer Retorte bis zur Zerstörung destillirt: die Producte waren:

1. Sehr wenig Wasser.
2. Eine farbenlose Flüssigkeit von öligem Ansehen.
3. Ein wachsgelbes Oel. Diese drey Körper waren sehr sauer und schienen schon gebildet in dem Korke vorhanden zu seyn, oder

wenigstens aus der wenig veränderten öligen Substanz zu entstehen, welche man während der Operation aus dem Korke hervordringen sah.

4. Ein röthlich braunes Oel.
5. Etwas Ammoniak.
6. Eine fettige Masse, welche zum Theil in dem Halse der Retorte in Krystallen sich ansetzte. Sie erschien erst, nachdem die Destillation mehrere Stunden lang fortgesetzt worden.
7. Mehrere Gasarten.
8. Endlich eine Kohle, welche die Gestalt des Korks beybehalten hatte, mit Ausnahme einiger verschlackten Stellen. Sie wog nur 755 Milligramme. Im Plantintiegel geglüht, verminderte sie sich zu 745 Milligrammen. Der ausgekochte Kork hatte also ohngefähr 25 Procent Kohle gegeben. Bey der Verbrennung blieben nur 15 Milligramme einer grauen Asche zurück, welche gröſstentheils aus Kupfer- oder Silberoxyd, ohne Zweifel von dem Digestor herrührend, bestand. Der mit Wasser und Alkohol im Digestor ausgekochte Kork giebt daher fast gar keine Asche.

Fünf Gramme des ausgekochten Korks wurden in einer Retorte mit 30 Grammen Salpetersäure von 32° der Zersetzung überlassen; nach einem Monat wurde die Flüssigkeit überdestillirt, und verschiedene Male von neuem wieder über dem Rückstande abgezogen. Darauf setzte man frische 30 Gramme Salpetersäure zu dem Rückstande, und trieb diese

wieder ab. Endlich siedete man den Rückstand in einem Litre Wasser und filtrirte die Auflösung. Der unaufgelöste Antheil betrug 55 Centigramme. Er löste sich im siedenden Alkohol auf bis auf einen weifsen glänzenden Rückstand, welcher nur 5 Centigrammen wog und ein holziger Stoff oder unverbrannte Holzfaser zu seyn schien. Die Alkoholauflösung enthielt einen harzigen Stoff, an Gewicht 5 Decigramme. Die wäfsrige Auflösung zur Trockne abgedunstet, gab 1,12 Gramme Korksäure, 38 Centigramme krystallisirte Oxalsäure und eine sehr bittere Lauge, welche Ammoniak entwickelte bey dem Zusatze von Kali.

Zur Vergleichung wurden 5 Gramme frischer Kork und 5 Gramme in der Siedhitze getrockneter Kork auf dieselbe Weise behandelt. Folgendes war das Resultat:

1. Der frische Kork gab 0,745 Gramme im Wasser unauflösliche harzige Substanz, welche sich bis auf einen Rückstand von 1 Centigramme im Alkohol auflöste. Aus dem im Wasser auflöslichen Antheile wurden 72 Centigramme Korksäure und 8 Decigramme Oxalsäure gewonnen. Eine gelbe Lauge blieb zurück.

2. Der getrocknete Kork enthielt 92 Centigramme im Wasser unauflösliche Substanz, welche bey der Behandlung mit Alkohol 875 Milligramme harzige Substanz gab. In der wäfsrigen Auflösung befanden sich 98 Centigramme Korksäure und 53 Centigramme Oxalsäure.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die Korksäure keineswegs von den Körpern herrührt,

welche man durch Digestion mit Wasser und Alkohol aus dem Korke ausziehen kann, sondern dafs sie ein Product des zelligen Gewebes desselben ist.

Das zellige Gewebe des Korks völlig rein und frey von fremden Stoffen darzustellen, wollte niemals gelingen: auch in sehr erhöhter Hitze mit Wasser und Alkohol gekocht, behielt der Kork stets noch eine röthliche Farbe. Es wurde daher versucht, ob das Hollundermark, welches nach Link mit Salpetersäure Korksäure giebt, für ein reines Korkgewebe angesehen werden könnte. Dieser Körper gleicht wirklich dem Kork durch seine Textur, durch sein äufseres Ansehen und seine Unauflöslichkeit im Wasser und Alkohol. Da es aber unmöglich ist, das Hollundermark in Korksäure zu verwandeln, wenn es eben so wie der Kork behandelt wird, (es giebt blofs Oxalsäure), so müssen diese beiden Körper für verschieden gehalten werden.

Die angeführten Versuche zeigen, dafs der Kork eine sehr zusammengesetzte Substanz ist. Aufser dem zelligen Holzgewebe und der gebundenen Feuchtigkeit enthält er ein wohlriechendes Princip, Gallussäure, Gerbstoff, eine gelbfärbende und eine stickstoffhaltige Substanz, ein Harz und einen wachsartigen Körper, und einige seinem Charakter weniger wesentlich angehörige Salze. Hiebey könnte aber der Vorwurf gemacht werden, dafs mehrere dieser Körper nicht wirklich in dem Korke vorhanden, sondern erst durch die Behandlung derselben in erhöhter Hitze gebildet seyn möchten. Dafs diefs nicht der Fall sey, scheint aus nachstehenden Bemerkungen zu erhellen.

1. Das wohlriechende Princip ist sicher in dem Korke vorhanden: denn schon bey geringer Erwärmung entwickelt er einen Wohlgeruch, welcher sich von dem im Digestor entwickelten Wohlgeruch nicht unterscheidet.

2. Auch Gallussäure mufs sich in dem Korke schon gebildet befinden: denn ein Kork wird blau, wenn er mit Eisensalzen in Berührung kommt.

3. Die gelbe Farbe, der Gerbstoff und die stickstoffhaltige Substanz, welche durch Wasser ausgezogen werden, können nicht neu gebildet seyn, da man eine gewisse Menge dieser Körper auch ohne erhöhte Hitze schon bey 100° C. aus feinzertheiltem Korke ausscheiden kann.

4. Wenn die Hitze, in welcher das Wasser auf den Kork einwirkte, die oben angegebenen Bestandtheile des Korks nicht zerstört hat, so kann auch die geringere Hitze, wobey der schneller siedende Alkohol auf die dadurch ausgeschiedenen Stoffe wirkt, keine gewaltsame Umänderung hervorgebracht haben. Ueberdem giebt auch schon die Destillation des Alkohols über Kork bey geringer Erwärmung eine firnifsartige Masse, welche ohne Zweifel eine Mischung von Cerine und Harz ist. Auch erklärt die Anwesenheit der harzigen Substanzen in dem Kork, warum dieser Körper mit einer grofsen Flamme, mit vielem Rufs und mit Wohlgeruch verbrennt, warum eine so poröse Masse sich so lange erhält; warum sie sich erweicht in der Wärme und dann klebrig ist, wie man diefs besonders bemerkt, wenn man eine Glasröhre durch ei-

nen Kork drängt, den man mit einem heiſsen Eisen durchbohrt hat.

5. Das Holzgewebe des Korks ist durch die heiſse Digestion nicht zerstört worden, wie schon der bloſse Anblick zeigt, und die Behandlung mit Salpetersäure weiter beweist, welche mit dem ausgekochten Kork dieselben Körper hervorbringt, die der frische Kork giebt.

Daſs indeſs wohl einige Zersetzung bey der Ausscheidung der Körper aus dem Kork vermittelst heiſsen Wassers und Alkohols Statt gefunden haben möge, worauf unter andern die Entwicklung des Ammoniaks deutet, kann nicht geleugnet werden: dieſs ist aber bey keiner Zerlegung organischer Stoffe ganz zu vermeiden, und hier vielleicht mehr einem Fehler im Experiment, als der Anwendung des Destillirdigestors zuzuschreiben. Im Allgemeinen aber wird diese Analyse dadurch bewährt, daſs man die Eigenschaften des Korks wiederfindet in den Stoffen, die daraus geschieden worden.

Graf Real's
neuer Apparat zur Extraktion organischer Substanzen
als Anhang
zu Chevreul's vorstehender Abhandlung;

vom

Prof. DOEBEREINER.

Nicht die hohe Temperatur, sondern der starke Druck, welcher durch die gesteigerte Elasticität der Dämpfe des Auflösungsmittels auf letztes selbst im papinischen Digestor hervorgebracht wird, scheint die schnelle und vollkommene Extraktion organischer Substanzen zu veranlassen, wie aus nachstehender vom Hrn. Prof. *van Mons* brieflich mitgetheilten Entdeckung des Grafen *Real* hervorgehet:

„Graf *Real*, der neuerlich einige Tage bey mir zubrachte, hat ein sehr sinnreiches, einfaches und zweckmäſsiges Instrument erfunden, um auf kaltem Wege Extrakte aus den organischen Substanzen zu bereiten. Die auflösende Flüssigkeit, die zuweilen eine aus der Stelle treibende wird, bringt

die ganze Wirkung hervor. Das Instrument ist ein nach Belieben genommener Cylinder, nur muſs er eines bedeutenden Widerstandes fähig seyn. Er kann von Glas, Holz, Zinn oder Kupfer gemacht werden, nach Maaſsgabe des Gebrauchs, den man damit beabsichtigt. Zwey durchbrochene Platten oder Drathsiebe sind an den Enden des Cylinders angebracht, um dazwischen die Substanz zu fassen, die so fein als möglich zerstoſsen und ein wenig zusammengedrückt seyn muſs, damit sie fähig sey, die eintretende Flüssigkeit zurückzuhalten. Ueber diesen Cylinder befestigt man eine Röhre von zwey bis acht Fuſs Höhe, bestimmt das Auflösungsmittel aufzunehmen und um einen starken Druck hervorzubringen, den man nach Belieben plötzlich oder stufenweise anwenden kann. Füllt man die Röhre mit Quecksilber, indem zuvor die Substanz im Cylinder von Weingeist, Oel oder Wasser durchdrungen ist, so wird der Druck ganz auſserordentlich. Diese Röhre kann übrigens beliebig eng seyn; weil eine Flüssigkeitssäule, welches auch ihre Basis seyn möge, im Verhältniſs ihrer Höhe wirkt, wenn auch der Durchmesser ihrer Verlängerung sich vermindert. Das, was von der durchgedrückten Flüssigkeit am unteren Siebe zuerst zum Vorschein kommt, ist so voll des aufzulösenden Stoffs, daſs es von Syrupsdicke erscheint, und das zuletzt bleibende hat weder Geschmack noch Farbe. Quassia z. B. erhält man zuerst in der Stärke des Extrakts, zuletzt ohne Geschmack.

Die Farbenstoffe werden von ihren eigenthümlichen Auflösungsmitteln mit einem Mahle aufge-

nommen; der Extraktivstoff des Thees, Kaffees und Hopfens kömmt in einem solchen Zustande der Verdickung hervor: daſs man ihn ohne Verderbniſs Jahre lang aufbewahren mag. Diese Extrakte müssen daher zum Gebrauch mit Wasser verdünnt werden. Mit einer Flaſche solchen Extracts in der Taſche braucht man nichts als kochendes Wasser, Milch und Zucker, um guten Thee oder Kaffee zu machen, der bey der rechten Farbe, auch nicht das mindeste an Aroma verlohren hat. Ist zur Extraction ein anderes Auflösungsmittel als Wasser, z. B. Alkohol, eine alkalinische Flüssigkeit, eine Säure oder Oel erforderlich, so muſs die organische Substanz mit diesem Auflösungsmittel geschwängert, und darüber Wasser gegossen werden. Jene Flüssigkeiten, gesättigt mit dem aufzulösenden Stoff, gehen dann ohne die mindeste Beymischung von Wasser durch. Aus gestoſsenen Mandeln wird zuerst ein dünnes Oel erhalten, und wenn das Wasser durchkömmt, ist es von rother Farbe. Für die Oele, welche gestehen, muſs die Temperatur nicht zu niedrig seyn. Kurz jede Substanz, die keine Bearbeitung durch Hitze verlangt, oder die nicht, wie man sagt, gekocht seyn will, wird schnell und bequem durch diesen Apparat, den man eine *Auflösungs-Presse* nennen kann, extrahirt. Die Anwendung derselben ist allgemein und ihre Resultate merkwürdig; sie liefert jede Substanz frey von aller Umwandlung der Hitze; die Analysis der organischen Substanzen wird durch dieselbe in hohem Grade erleichtert und vervollkommt."

Auf diese Entdeckung ist *Real* wahrscheinlich durch die Wirkung des anatomischen Hebers geführt worden. Mehrere angestellte Versuche haben mich von der Wahrheit derselben überzeugt. Lange senkrecht stehende, mit Wasser gefüllte Brunnenröhren, welche unten vermittelst Schraubenhähne mit Gefäſsen, so die zu extrahirende Substanz enthalten, in Verbindung gesetzt werden können, werden die wohlfeilsten, dauerhaftesten und kräftigsten Auflösungs - Pressen seyn. Der forschende Chemiker muſs sich zu analytisch - chemischen Operationen langer Glasröhren bedienen, und einen zu veranlassenden ausserordentlichen Druck durch Bildung hoher Quecksilbersäulen in denselben hervorbringen. Sehr bequem wird sich Real's beschriebener Apparat zur Compression oder Zersetzung einfacher oder gemischter Gasarten, zur Schwängerung tropfbarflüssiger Materien mit elastischflüssigen u. s. w. gebrauchen lassen.

Ueber eine Verbindung des Jodins mit dem Sauerstoffe

von

HUMPHRY DAVY.

Der Königl. Gesellschaft zu London vorgelesen am 20. April 1815.

(Uebersetzt von *J. L. G. Meinecke.*)

In zwey Abhandlungen über das Jodin *) beschrieb ich eine Abtheilung von Körpern, welche aus Jodin, Sauerstoff und verschiedenen Grundlagen zusammengesetzt sind, und mit den hyperoxydirtsalzsauren Salzen verglichen werden können. In der letzten Abhandlung sagte ich, daſs ich daraus keine Verbindung von Jodin und Sauerstoff habe abscheiden können, weder nach dem von *Gay-Lussac* vorgeschlagenen Verfahren, nämlich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das oxydirte Jodinbaryum oder den jodinsauren Baryt, noch auf andere, von mir ersonnene Weise, sondern daſs, wenn man Säuren auf die oxydirten Jodinverbindungen

*) Mitgetheilt im Journal der Chemie und Physik. B. XI. S. 68. 234. Vorl. Nachr. vom Gegenstande dies. Abhdlg. Bd. XIII. S. 121.

(jodinsaure Salze) einwirken lasse, neue Verbindungen entstehen. Nachher habe ich diese Untersuchungen nach einem neuen und ganz verschiedenen Plane wieder aufgenommen, und es ist mir endlich gelungen, das Jodin mit dem Sauerstoff zu verbinden.

Bey meinen Untersuchungen hatte ich bemerkt, daſs eine Auflösung der Verbindung des Jodins mit dem Chlorin in den Auflösungen der Alkalien und selbst einiger salzsaurer Salze einen Niederschlag erzeugt, welcher eine oxydirte Jodinverbindung ist, woraus ich schloſs, daſs das Jodin eine stärkere Anziehung für den Sauerstoff hat, als das Chlorin. Da nun das Jodin auch Anziehung für das Chlorin zeigt, so hielt ich es für sehr wahrscheinlich, daſs das Euchlorin oder die gasförmige Verbindung des Sauerstoffs mit dem Chlorin von der Hitze zersetzt werden dürfte, und daſs zwey Verbindungen entstehen würden, die Eine aus Sauerstoff und Jodin, die Andere aus Jodin und Chlorin bestehend, oder daſs sich eine dreyfache Verbindung bilden könnte, woraus das Chlorin leicht auszuscheiden seyn möchte. Als ich diesen Gedanken der Prüfung vermittelst des Versuchs unterwarf, so fand ich, daſs ich mich nicht geirrt hatte.

Um die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Jodin zu erhalten, darf man nur Euchlorin mit Jodin in Berührung bringen, und zwar bey der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre. Die Einwirkung beginnt sogleich, wenn das Euchlorin mit dem Jodin in Berührung tritt: die Farbe desselben wird pommeranzenfarben, und es bildet sich eine tropfbare Flüssigkeit. Wenn das Euchlorin in hin-

reichender Menge angewandt wird, so erscheint auch eine weifse Substanz. Die pommeranzenfarbene Verbindung des Jodins mit Chlorin kann in Dunst verwandelt werden durch gelinde Erwärmung, worauf die Verbindung des Sauerstoffs mit Jodin trocken zurückbleibt.

Will man diese letzte Verbindung im trocknen Zustande gewinnen, so mufs das Euchlorin erst durch salzsauren Kalk hindurchgehen, ehe man es zum Jodin treten läfst. Die Vorrichtung, deren ich mich zur Gewinnung derselben bediente, besteht in einer wie ein verkehrtes L (⅃) gebogenen Röhre, deren längster Schenkel am Ende verschlossen ist, und statt Retorte dient, das Gas zu entbinden; ein kleiner gläserner Kolben mit langem Halse enthält das Jodin, und eine kleine gekrümmte Röhre von noch kleinerm Durchmesser als die erste, und damit verbunden, leitet das Gas in den Recipienten. Der salzsaure Kalk, in getrocknetes Papier gewickelt, wird in den kürzern Schenkel der weitern Röhre gelegt. Um nun die Substanz zu gewinnen, nehme ich zu 40 Gran Jodin 100 Gran überoxydirt-salzsaures Kali und vier Mal so viel Salzsäure, deren Dichtigkeit etwa 1,105 beträgt. Zur Entwicklung des Gases bediene ich mich einer sehr kleinen Weingeistlampe, und bringe mit Vorsicht das Feuer nur am Boden der Röhre an, um Explosionen zu vermeiden.

Wenn die Verbindung des Sauerstoffs mit Jodin durch die Wärme gänzlich getrennt ist von der Verbindung des Chlorins mit dem Sauerstoffe, so erscheint sie in Gestalt einer festen, weifsen und halb-

durchsichtigen Masse; sie ist geruchlos, hat aber einen sehr scharfen und zusammenziehenden Geschmack. Ihr specifisches Gewicht ist beträchtlich, denn sie fällt schnell zu Boden in der Schwefelsäure. Stark erhitzt, zersetzt sie sich in dem Augenblicke, da sie in Fluſs geräth, und verwandelt sich gänzlich in Jodin, und in ein Gas, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

Zur gänzlichen Zersetzung erfordert diese Verbindung eine Hitze, welche beynahe den Siedepunct des Olivenöls erreicht.

Der Gehalt dieser Verbindung wird sowohl durch die Analyse als durch die Synthese erwiesen; denn die flüchtige Substanz, welche durch die Einwirkung des Euchlorins auf Jodin entsteht, hat alle Kennzeichen des Products, welches aus der unmittelbaren Verbindung des Chlorins mit dem Jodin hervorgeht; und wenn der vorhin beschriebene Körper in einem pneumatischen Apparate zersetzt wird, so findet man, daſs das entstandene Gas reinen Sauerstoff, und die verflüchtigte feste Masse reines Jodin darstellt.

Ich suchte das Verhältniſs der Bestandtheile dieser Substanz dadurch zu finden, daſs ich sie in einer sorgfältig gewogenen Glasröhre zersetzte, und den Verlust des Gewichts der Röhre, sowie auch das Volum des entwickelten Sauerstoffgases bestimmte. Ich arbeitete nur mit sehr kleinen Mengen; allein da meine Waage empfindlich ist, so glaube ich bey meinen Bestimmungen keinen beträchtlichen Irrthum begangen zu haben. Ich gebe hier diejenigen, welche ich für die genauesten halte.

Bey einem Versuche, gaben 3 Gran dieser Substanz eine Menge Sauerstoff, welche an Volum 517,3 Gran Wasser gleich kommt, und sie verloren an Gewicht 0,68 Gran; bey einem zweyten Versuche gaben 2 Gran ein Volum Sauerstoff gleich 348,3 Gr. Wasser, und bey einem dritten Versuche erhielt ich aus 1 Gr. eine dem Volum von 191 Gran Wassers gleiche Menge Sauerstoffs.

Durch mehrere kürzlich angestellte Versuche bin ich überzeugt, dafs ich in meiner ersten Abhandlung die Verhältnifszahl, nach welcher das Jodin Verbindungen eingeht, zu gering angegeben habe, doch auch in jener Zeit, da ich selbst sagte, dafs meine gefundenen Resultate nur eine unvollkommene Annäherung verstatteten, zeigten diese doch, dafs das Jodin durch eine sehr grofse Zahl dargestellt wird.

Bey einem neuerlich mit Sorgfalt angestellten Versuche gaben 50 Gran Jodinkalium, durch Salpetersäure zersetzt, 32,8 Gr. Salpeter. Hiernach ist die Verhältnifszahl, nach welcher sich das Jodin verbindet, 227,3; aber ich wage es nicht zu behaupten, dafs diese Zahl genau sey, weil ich von der Reinheit des Kalihydrats, womit ich das Jodinkalium gebildet hatte, nicht versichert war.

Die Verbindung des Sauerstoffs mit Jodin ist sehr auflöslich im Wasser; sie zerfliefst in feuchter Luft, aber bleibt unverändert in trockner; die Auflösung derselben röthet anfangs blaue Pflanzenfarben, und zerstört sie darauf; die übrigen Pflanzenfarben verwandelt sie in ein dunkles Gelb. Wenn

man die Auflösung erhitzt, so verdickt sie sich allmählig, so wie das Wasser verdunstet; sie nimmt die Gestalt eines Syrups an, wird teigig und endlich, stärker erhitzt, hinterläfst sie die Verbindung als feste Masse und unverändert, es sey denn, dafs die angewaedte Hitze stark genug gewesen, einen Theil der Verbindung zu zersetzen, in welchem Falle sie eine leichte Purpurfarbe annimmt, welche wahrscheinlich von freygewordenem Jodin herrührt. Die teigige Substanz ist offenbar ein Hydrat, denn sie giebt bey ihrer Zersetzung Wasser ab.

Ihre Einwirkung auf brennbare Körper kann man aus ihrem Gehalte vorhersehen. Mit Kohle, Schwefel, Zucker, mit Harzen oder feinzertheilten brennbaren Metallen verpufft sie. Ihre Auflösung greift schnell alle Metalle an, womit ich sie in Berührung brachte. Sie wirkt selbst auf Gold und Platin, vorzüglich auf das erste.

Wenn man die Auflösung dieser Verbindung in Auflösungen von Alkalien oder Erden giefst, oder auch auf die kohlensauren Salze derselben wirken läfst, so entstehen oxydirte Jodinverbindungen (jodinsaure Salze) oder dreyfache Verbindungen aus Sauerstoff, Jodin und metallischen Grundlagen zusammengesetzt. Mit Ammoniak gemischt, bildet sie allem Anschein nach eben dieselbe Substanz, welche durch dieses Alkali mit der gesättigten Verbindung des Jodins und Chlorins entsteht, wovon ich in meiner ersten Abhandlung gesprochen habe. Diese Substanz mufs demnach für ein oxydirtes Jodinammoniak angesehen werden.

Die Auflösung des oxydirten Jodins in ein auflösliches Baryt- oder Strontiansalz geschüttet, bildet einen starken Niederschlag von oxydirten Jodinverbindungen. Das oxydirte Jodinbaryum ist sehr wenig löslich im Wasser, wie ich schon in meiner ersten Abhandlung über das Jodin gesagt habe. Die oxydirte Jodinverbindung des Strontiums scheint noch löslicher zu seyn, und die des Calciums, Magniums, Glyciums, Yttriums, Alumiums, Circoniums sind es noch mehr, und zwar, wie ich glaube, nach der hier angegebenen Folge.

Die Verbindung des Jodins mit Sauerstoff vereinigt sich mit allen Oxyden, worauf ich sie einwirken liefs: sie schlägt das Bley und das Quecksilber aus ihren salpetersauren Auflösungen nieder.

Noch mehr Besonderes zeigt die Einwirkung dieser Verbindung auf die Säuren: mit allen flüssigen und festen Säuren, womit ich sie in Berührung setzte, scheint sie sich zu verbinden, so fern sie sie nur nicht zersetzen. Schwefelsäure in die concentrirte und erwärmte Auflösung derselben getröpfelt, bildet einen festen Niederschlag, aus dieser Verbindung und aus Schwefelsäure zusammengesetzt: denn bey mäfsiger Erwärmung entweicht daraus nur Wasserdunst. Bey vermehrter Hitze schmelzte die gebildete feste Substanz und beym Erkalten gab sie rhomboidale Krystalle von blafsgelber Farbe. Diese Krystalle waren sehr leicht schmelzbar und veränderten sich nicht in der Temperatur, in welcher die Verbindung des Jodins mit Sauerstoff sich zersetzt, sondern sie sublimirten unzersetzt. Wird die Hitze weiter getrieben, so sublimirt sie zum

Theil, zum Theil zersetzt sie sich, wobey Sauerstoff, Jodin und Schwefelsäure entwickelt wird. Genau dieselben Erscheinungen finden Statt mit der Hydrophosphorsäure, womit sie eine gelbe, krystallinisch-feste Masse bildet.

Sie löst sich auf in der phosphorichten Säure, aber bey der Erhitzung dieser Verbindung entwickelt sich unmittelbar Jodin durch die Zersetzung eines Theils derselben, und der unzersetzte Antheil verbindet sich mit der gebildeten Phosphorsäure.

Salpetersäure in eine concentrirte Auflösung dieser Verbindung geschüttet, bildet abgeplattete rhomboidale Krystalle. Wenn diese getrocknet werden, so zersetzen sie sich zum Theil, zum Theil sublimiren sie, und zwar bey einer weit schwächern Hitze, als die durch Schwefelsäure und Phosphorsäure gebildeten Verbindungen. Sie geben dann Salpetersäure, Jodin und Sauerstoff.

In einer Auflösung von Oxalsäure löst sie sich auf, aber schon bey einer sehr gemäſsigten Hitze wirkt der Sauerstoff dieser Verbindung auf die brennbare Grundlage der Säure, und es entsteht eine reichliche Entwicklung von Jodin und Kohlensäure.

Von der tropfbarflüssigen Salzsäure wird das oxydirte Jodin leicht zersetzt: es bildet sich eine Verbindung von Jodin und Chlorin.

Boraxsäure löst sich mit Hülfe der Wärme in der Auflösung des oxydirten Jodins auf, aber bildet damit bey dem Erkalten keine Krystalle. Beym Abdunsten erhält man eine weiſse feste Substanz, welche schwieriger zu zersetzen ist, als das oxydirte Jodin selbst.

Der Geschmack aller dieser sauern Verbindungen ist sehr sauer, doch in verschiedenem Grade. sie röthen blaue Pflanzenstoffe und lösen Gold und Platin auf. Läſst man sie auf Alkalien oder Erden einwirken, oder auf Salzlösungen, welche sie zu zersetzen vermögen, so entstehen zu gleicher Zeit neutrale Salze und oxydirte Jodinverbindungen.

Diese Thatsachen erklären die in meiner ersten Abhandlung über das Jodin beschriebenen Erscheinungen, welche aus der Einwirkung der Säuren auf die oxydirten Jodinverbindungen hervorgehen, und bestätigen die Meinung, welche ich über das Wesen dieser Einwirkung aufstellte. Die Substanz, welche *Gay-Lussac* sich verschaffte durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das oxydirte Jodinbaryum und für eine reine Verbindung von Jodin und Sauerstoff, gemischt mit etwas Schwefelsäure, annahm, ist offenbar eine Verbindung der Schwefelsäure mit dem oxydirten Jodin, und enthält auſserdem noch Baryt. Man lasse noch so wenig Schwefelsäure auf das oxydirte Jodinbaryum einwirken, immer wird doch ein Antheil derselben dazu verwandt, diese saure Verbindung zu bilden, und die rückständige Flüssigkeit enthält zugleich diese Verbindung und eine gewisse Menge von einer oxydirten Jodinverbindung.

Aus den oben gegebenen Beobachtungen geht klar hervor, daſs diese Verbindung eine wirklich chemische ist, zumal da sie in krystallinischer Form erscheint. Man ist berechtigt anzunehmen, daſs sich die Bestandtheile darin in bestimmtem Verhältnisse befinden. Bey einem Versuche fand ich, daſs

eine kleine Menge oxydirten Jodins bey der Verwandlung in rhomboidale Krystalle etwas weniger als die Hälfte ihres Gewichts an Schwefelsäure aufnimmt; zwey Gran vermehren sich nämlich zu 2,8 Gran.

Bey der Zersetzung der Verbindungen der Schwefelsäure und Phosphorsäure wurden die entwickelten Säuren im Zustande von Hydraten gefunden, woraus man schliefsen kann, dafs die krystallinischen Verbindungen Hydrate sind, und dafs die Säuren hier ihre bestimmte Verhältnifsmenge Wasser enthalten. Es ist sicher nicht unwahrscheinlich, dafs hier die Gegenwart des Wassers zur Verbindung nothwendig ist. Hiervon ein Beyspiel, worauf ich schon längst aufmerksam gemacht habe: das schweflichtsaure Gas und das salpetrichtsaure Gas scheinen nicht auf einander zu wirken, wenn sie trocken sind, allein bey dem Zutritt des Wasserdunstes bilden sie ein festes krystallisirtes Hydrat.

Aus der Analogie zu schliefsen, könnte man wahrscheinlich noch eine Verbindung von Sauerstoff und Jodin darstellen, welche weniger Sauerstoff enthielte als die vorhin beschriebene. In der Hoffnung, einen solchen Körper zu entdecken, habe ich mehrere Versuche angestellt, doch ohne entscheidenden Erfolg. Läfst man die Auflösung der neuen Substanz auf eine Verbindung von Jodin und Kalimetallen einwirken, so entsteht Jodin und bey der Sublimation desselben enwtickelt sich kein Gas. Eine Auflösung des oxydirten Jodins, mit Jodin erhitzt, färbt sich etwas; diefs scheint aber nur

eine Folge der Verbindung des Jodins mit Wasser zu seyn, denn es erhebt sich als Dunst mit dem Wasser, ohne das oxydirte Jodin zu ändern. Bey einigen Versuchen über die Einwirkung des Euchlorins auf das Jodin, wobey das Jodin in grofsem Uebermafs vorhanden war, bekam die gewonnene feste Substanz eine leichte Chokolatefarbe: es ist indefs möglich, dafs diese von ein wenig unverbundenem Jodin herrührte: denn als sie im Wasser aufgelöst und abgedampft wurde, so entstand die weifse Verbindung.

In meiner letzten Abhandlung über das Jodin erwähnte ich ausführlich der fruchtlosen Versuche, mir vermittelst einer Verbindung von Jodin und Chlorin, in Wasser aufgelöst, eine Verbindung von Sauerstoff zu verschaffen, indem ich dachte, dafs hiebey das Wasser sich zersetzen würde. Seitdem habe ich neue Versuche angestellt, in der Meinung, dafs darin eine Jodinverbindung mit weniger Sauerstoff, als die oben beschriebene enthält, vorhanden seyn möchte, allein ohne Erfolg. Ich konnte daraus kein oxydirtes Jodin ausscheiden, weder durch Destillation bey sehr niedriger Temperatur, noch durch Einwirkung einer kleinen Menge Silberoxyd, noch auf andere Weise; und wenn das Chlorin-Jodin dreyfache Verbindungen, nämlich oxydirte Jodinverbindungen durch seine Einwirkung auf Alkalien, Erden und Metallauflösungen darstellt, so scheint der Sauerstoff der Alkalien oder Erden sich nur in einer neuen Ordnung zu verbinden, und zwar in demselben Augenblicke, da das Jodin auf diese Körper einwirkt, ein Erfolg, der durch die Verwandtschaft des Chlo-

rins für die Radicale der Kalien oder Erden begünstigt wird. Meine daraus hergeleitete Folgerung, daſs die Chlorojodinsäure nur eine einfache Verbindung von Wasser mit sublimirter Chlorojodinsäure ist, wird durch das Verhalten der Salzsäure zu dem oxydirten Jodin bestätigt *).

Da die Verbindungen des Sauerstoffs mit Jodin und einer Grundlage die Benennung oxydirte Jodinverbindungen (*Oxiods*) erhalten haben, so kann diese neu entdeckte Verbindung füglich oxydirtes Jodin oder Jodinoxyd (*Oxiodine*) und die Verbindung dieses mit dem Wasser Oxyodinsäure genannt werden.

Gay-Lussac giebt der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Jodin die Benennung Jodinsäure, und die Verbindungen des Sauerstoffs mit Jodin und einer Grundlage nennt er jodinsaure Salze. Diesem scharfsinnigen Chemiker, welcher einen Körper im voraus erkannt, ohne ihn für sich dargestellt zu haben, würde ich gern beystimmen, wenn mir nur die Benennung Jodinsäure bestimmt genug erschiene; denn die Hydriodinsäure, die Chlorojodinsäure und die Oxyodinsäure können sämmtlich Jodinsäuren, oder Säuren vermittelst Jodin gebildet, genannt

*) Vermittelst der Chlorojodinsäure kann man sich leicht reine Baryterde verschaffen. Schüttet man eine Auflösung dieser Säure in salzsauren Baryt, so bildet sich ein Niederschlag von oxydirtem Jodinbaryum, welches, zersetzt durch starke Hitze, reine Baryterde zurück läſst, da in dieser Temperatur die Anziehung des Sauerstoffs für das Baryum gröſser ist, als für das Jodin.

D.

werden. Die Verbindungen des oxydirten Jodins mit Grundlagen Salze zu nennen, scheint mir schon deſshalb unpassend, weil sie in der Hitze ihren sämmtlichen Sauerstoff verlieren, ohne ihre Neutralität aufzugeben, worin sie allein den hyperoxydirten Chlorinverbindungen gleichen. Die Benennungen Jodinverbindungen und Oxiodinverbindungen scheinen mir am bestimmtesten die zwey- und dreyfachen Verbindungen des Jodins zu bezeichnen.

Ich habe das Oxiodin, verbunden mit Wasser, eine Säure genannt, ohne für das feste trockne Oxiodin die Benennung Säure zu gebrauchen. Es ist mir nämlich höchst wahrscheinlich, daſs das Hydrogen des verbundenen Wassers hier die sauren Eigenschaften hervorbringt. Diese Säure kann als eine dreyfache Verbindung von Jodin, Hydrogen und Oxygen, oder als ein oxydirtes Jodinhydrogen angesehen werden; das Hydrogen bringt hier vielleicht eben so sehr den Säurecharakter hervor, als das Kalium, Natronium oder andere metallische Grundlagen in den Oxiodinverbindungen, und da das Hydrogen verbunden mit dem Jodin eine sehr kräftige Säure darstellt, so kann man sehr wohl annehmen, daſs bey der Auflösung des Oxiodins im Wasser das Hydrogen bey der Bildung seines Säurecharakters von wesentlichem Einfluſs ist.

---

*) Sollte nicht das Wasser, *als Wasser* es seyn, welches den Verbindungen des Oxygens mit Jodine, Schwefel, Chlorine, Azot oder Phosphor die saure Eigenschaft verleiht? *Davy's* Ansicht ist in der That paradox. *D—r.*

Ueber Darstellung der Oxiodine und Oxychlorine;

vom

Prof. DOEBEREINER.

Ich habe in einer meiner Vorlesungen *Davy's* Oxiodine nach der in der vorstehenden Abhandlung gegebenen Vorschrift dargestellt. Ich erhielt diese Zusammensetzung ebenfalls nnd, wie es mir schien, in gröfserer Menge, wenn ich dasjenige Chlorinoxydgas, welches aus geschmolzenem oxychlorinsauren Kali durch Behandlung mit Schwefelsäurehydrat hervorgeht, und das nach *Davy* aus 1 Verhältnisse = 32 Chlorine und 4 Verhältnissen = 30 Oxygen zusammengesetzt ist, in Jodine strömen liefs, und dann das Resultat der Wärme aussetzte, um die gleichzeitig gebildete Chloriodine zu entfernen. In beiden Fällen stellte sich die Oxiodine als eine weifse, *undurchsichtige* feste Substanz dar, welche übrigens alle die von *Davy* angegebenen Eigenschaften besitzt. Die Darstellung dieser Verbindung ist einfach und die der Euchlorine (welche ein Gemisch von Chlorin und jenem Chlorinoxyd zu seyn scheint) bey weitem nicht so gefahrvoll,

wie *Davy* behauptet. Ich liefs dieselbe anfangs in einem Apparate, wie ihn *Davy* oben angegeben, und nacher in einem Glaskölbchen, welches mit einer zweyschenklichen Glasleitungsröhre verbunden war, darstellen, und es erfolgte in keinem Falle eine Explosion, obschon das Gemische ohngefähr bis zu 46° R. erhitzt wurde und der leere Raum des Destillirapparats, welcher stets mit Chlorinoxyd erfüllt war, noch gegen 4 bis 5 C. Z. betrug. Man mufs bey dieser Arbeit nur darauf sehen, dafs die Wärme der brennenden Weingeistlampe immer nur auf das Gemisch, welches das Euchloringas ausgiebt und nicht auf letztes selbst einwirke. Mein Gehülfe, Herr Studios. *Göbel* hat diesen Procefs mehrere Male nach einander glücklich veranlafst.

Die Darstellung des reinen Chlorinoxyds nach der vom Hrn. Graf *von Stadion* in *Gilberts* Annalen der Physik Jahrg. 1816 S. 197 ff. angegebenen Methode fodert mehr Vorsicht. Sie läfst sich jedoch nach meiner Beobachtung ohne alle äufsere Wärme veranstalten und ist dann ziemlich gefahrlos. Ich erhitzte 100 Gran oxychlorinsaures Kali in einer kleinen Glasretorte so weit, dafs das Salz vollkommen flüssig wurde, und übergofs dasselbe, nachdem es wieder erstarrt und vollkommen abgekühlt war, mit 600 Gran Vitriolöl. In dem Augenblicke, wo beide Substanzen mit einander in Berührung kamen, erfolgte ein lebhaftes Knistern und gleich darauf häufige Entwickelung von Chlorinoxydgas, wobey die Masse in der Retorte heftig aufwallte. Nach einer halben Stunde hörte die Gasentwickelung auf. Der Rückstand, welcher jedoch erst am

andern Tage untersucht wurde, gab im Wasser aufgelöst das von *Stadion* entdeckte neue Salz, welches aus oxygenirter Oxychlorinsäure und Kali zusammengesetzt ist, und schwefelsaures Kali mit großsem Ueberschuſs an Säure. Bringt man mit der Mischung aus geschmolzenem oxychlorinsauren Kali und Schwefelsäure nur einige Tropfen Wasser in Berührung, so erfolgen furchtbare Explosionen und die ganze Masse spritzt blitzend weit und zerstörend umher. Dieſs ist das Resultat der Wirkung der aus dem Wasser frey gewordenen Wärme auf das mit Schwefelsäure verbundene Chlorinoxyd, welches von derselben in Chlorin- und Oxygengas zerlegt wird.

Ueber einige Versuche mit einer grofsen Voltaischen Batterie angestellt

von

J. G. CHILDREN.

Mitgetheilt der königl. Gesellschaft zu London am 15. Jun. 1815.

(Im Auszuge übersetzt von Dr. *J. L. G. Meinecke.*)

Im Jahre 1809 gab der Esquire *Children* Nachricht von einigen Versuchen *) mit einer Voltaischen Batterie, deren Platten eine aufserordentliche Gröfse hatten; seitdem hat Derselbe eine zweyte aus noch weit gröfsern Platten errichtet. Die Kupfer- und Zinkplatten sind 6 Fufs lang und 2 Fufs 8 Zoll breit: jede Platte enthält daher eine Oberfläche von 32 Quadratfufs; sie sind in der bekannten Folge durch Bleystreifen unter einander verbunden. Alle Platten sind befestigt an einem starken hölzernen Leisten, der in Seilen und Gewinden hängt, und, durch ein Gegengewicht gehalten, leicht gesenkt oder er-

*) Sie finden sich mitgetheilt im Journal für Chemie und Physik Bd. XI. S. 212.

höht werden kann, je nachdem man die Platten in die Säure tauchen oder wieder herausziehen will. Die ersten Versuche gaben nicht das erwartete Resultat; als aber, nach *Wollastons* Angabe, zu jedem Plattenpaare noch eine Kupferplatte hinzugefügt wurde, so daſs jede Zelle oder jedes Fach eine Zinkplatte und zwey Kupferplatten enthielt und beide Seiten der Zinkplatte einer Kupferplatte gegenüberstanden, so erhielt die Maschine ihre völlige Wirksamkeit. Durch diese Verbesserung wird die Elektricität wenigstens um das Doppelte verstärkt.

Die Batterie hat 21 Fächer, welche zusammengenommen 945 Gallonen fassen können. An jedem Pole der Batterie ist ein bleyerner Stab von etwa ¾ Zoll Dicke angelöthet, welcher in ein Gefäſs mit Quecksilber getaucht (jeder Stab hat ein besonderes Gefäſs) die electrische Strömung beschleunigt und die vollkommenste Berührung sichert. Die ersten Versuche waren dazu bestimmt, den Grad der Schnelligkeit zu erfahren, mit welcher die verschiedenen Metalle in Gluth gerathen, wenn sie dem elektrischen Strome ausgesetzt werden. Zu dem Ende wurden zu jedem Versuche zwey Dräthe von verschiedenen Metallen und zwar von gleichem Durchmesser und von gleicher Länge genommen. Das eine Ende jedes Drathes wurde getaucht in eins der Quecksilbergefäſse, welche mit den Polen der Batterie in Verbindung standen; das andere Ende war umgebogen, so daſs die Dräthe durch Einhäkeln an einander verbunden werden konnten. Jeder Drath war 8 Zoll lang und $\frac{1}{30}$ Zoll dick. Die Batterie wurde mäſsig gereizt durch eine Säure, welche

durch 40 Theile Wasser verdünnt war. Folgende Versuche waren die wichtigsten.

1. Ein Drath von Platin und ein Drath von Gold wurden verbunden, und dem Strome der Elektricität ausgesetzt: das Platin gerieth sogleich in Gluth, das Gold erlitt keine Veränderung.

2. Gold- und Silberdräthe wurden auf gleiche Weise behandelt: das Gold gerieth in Gluth, das Silber nicht.

3. Gold und Kupfer. Das Glühen beider Metalle war nicht merklich verschieden: beide wurden rothglühend.

4. Gold und Eisen. Das Eisen gerieth in Gluth, das Gold blieb unverändert.

5. Platin und Eisen. Das Eisen gerieth sogleich bey der Berührung nahe am Pole der Batterie in Gluth; darauf glühte der ganze Platindrath, endlich erhitzte sich das Eisen stärker als das Platin, und die Gluth des Platins verminderte sich.

6. Platin und Zink. Das Platin gerieth in Gluth, aber nicht das Zink: es schmelzte bis an den Berührungspunct. Bey einem zweyten Versuche schmelzte das Zink nicht, und das Platin glühte wie vorher.

7. Zink und Eisen. Das Eisen gerieth in Gluth, das Zink ertrug die Hitze ohne zu schmelzen.

8. Bley und Platin. Das Bley schmelzte am Berührungspuncte.

9. Zinn und Platin. Das Zinn schmelzte am Berührungspuncte. Bey beiden letztern Versuchen gerieth keiner der Dräthe in Gluth.

10. Zink und Silber. Das Zink glühte vor dem Schmelzen; das Silber nicht.

In allen diesen Fällen waren die Erscheinungen dieselben, an welchem Pole der Batterie man auch den einen oder andern Drath anbringen mochte. Wurden mehrere Paare von Dräthen, jedes wieder aus verschiedenen Metallen zusammengesetzt und unter einander verbunden, dem elektrischen Strome ausgesetzt, so erfolgten immer dieselben Resultate wie vorhin.

11. Versuch mit drey Paaren von Silber- und Platindräthen. Alle Platindräthe geriethen in Gluth, aber keiner der Silberdräthe.

12. Ein Zinkdrath zwischen zwey Platindräthen. Beide Platindräthe glüheten, der Zinkdrath nicht.

13. Ein Eisendrath zwischen zwey Platindräthen. Die letztern geriethen anfangs in Gluth, darauf auch der Eisendrath, welcher bald sich heftig erhitzte und schmelzte.

Bey allen übrigen abgeänderten Versuchen erfolgte das Glühen ganz in derselben Folge, wie bey den vorhin angegebenen, ausgenommen bey einem wiederholten Versuche mit Kupfer und Gold, wobey das Kupfer sich entschieden stärker erhitzte als das Gold.

Diese Erscheinungen zu erklären, stellt *Children* folgende Vermuthung auf.

Wenn zwischen den Polen der Batterie eine vollkommene Verbindung veranstaltet ist, so strömt die Elektricität über, ohne eine merkbare Wirkung hervorzubringen: aber wenn sie bey ihrem Strome einen Widerstand findet, so kündigt sie sich an

durch chemische Wirkungen, durch Entwicklung von Wärme und Licht oder durch beides zugleich. Die Wärme — der erste Grund dieser Erscheinung sey auch welcher er wolle — entsteht also von dem Widerstande, den die Elektricität findet, und da dieser Widerstand mit der Leitungsfähigkeit im umgekehrten Verhältnisse steht, wenn zwey Dräthe verschiedener Art mit einander verbunden in den Kreis der Elektricität gebracht werden, so mufs die Temperatur des schwächern Leiters die erhöhtere seyn: also wird das Platin, welches den geringsten Grad der Leitungsfähigkeit besitzt, vor allen andern erhitzt, während das Silber, der beste Leiter, niemals zum Rothglühen kommt, wenn es mit einem andern Metalle verbunden wird. Nach den angegebenen Versuchen folgen die Matalle in Hinsicht ihrer Leitungsfähigkeit in nachstehender Reihe: Silber, Zink, Gold, Kupfer, Eisen und Platin. Da Zinn und Bley in dem Augenblicke der Berührung schmelzen, so kann ihre Leitungsfähigkeit nicht bestimmt werden. Der Unterschied zwischen Gold und Kupfer ist fast gleich Null; in Hinsicht auf Platin und Eisen scheint das Verhältnifs ihrer Leitungsfähigkeit von dem Grade der Temperatur abzuhangen. Es ist merkwürdig, dafs die Folge, worin die Metalle nach ihrer Leitungsfähigkeit für Elektricität stehen, mit der Folge nach ihrem Vermögen die Wärme zu leiten, beynahe zusammenfällt.

Für die nachfolgenden Versuche reizte *Childern* die Batterie aufs höchste: er nahm dazu doppelt so viel Säure, als bey den vorigen Versuchen, näm-

lich 1 Theil Säure gegen 20 Theile Wasser. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure brachte die stärksten und anhaltendsten Wirkungen hervor.

1. Ein Platindrath, 5 Fufs und 6 Zoll lang und $\frac{11}{100}$ Zoll stark, wurde gänzlich so glühend, dafs man es am Tage bemerken konnte.

2. Ein Platindrath, 8 Fufs 6 Zoll lang und $\frac{44}{100}$ Zoll stark, wurde rothglühend.

3. Eine vierseitige Platinstange, deren Seite $\frac{1}{6}$ Zoll mafs, und die $2\frac{1}{4}$ Zoll lang war, wurde auch rothglühend und schmelzte zuletzt.

4. Eine cylindrische Stange von demselben Metall, $\frac{276}{1000}$ Zoll im Durchmesser und $2\frac{1}{2}$ Zoll lang, wurde gänzlich weifsglühend

5. Kleine Stücke Holzkohle, heftig geglühet im Halogen, wurden weder selbst verändert, noch brachte sie irgend eine Veränderung in dem Gase hervor. Dasselbe war der Fall, als die Kohlen im Stickgase geglühet wurden.

Die grofse Wirkung dieser Batterie benutzte endlich *Children*, mehrere schwierig zu schmelzende oder zu reducirende Substanzen zu prüfen. Der zu prüfende Körper wurde in eine kleine Vertiefung gelegt, die in ein Stück gut ausgebrannter Holzkohle ausgehöhlt war; die Kohle schwamm auf dem Quecksilber eines der oben genannten Gefäfse, und mit dem zweyten Stück Kohle in dem andern Quecksilbergefäfse wurde die Verbindung durch einen starken Kupferdrath bewerkstelligt.

1. Wolframoxyd, im Kohlentiegel in einem guten Ofen vorher stark geglühet (diefs geschah auch mit den andern Metalloxyden, welche der

Prüfung unterworfen wurden), schmelzte und wurde zum Theil zu Metall hergestellt. Das Metall ist graulichweifs, schwer, glänzend und sehr spröde.

2. Tantaloxyd. Ein sehr kleiner Theil desselben wurde hergestellt. Die Körner sind röthlich gelb und aufserordentlich spröde.

3. Uranoxyd. Es schmelzte, wurde aber nicht hergestellt.

4. Titanoxyd. Geschmolzen, nicht reducirt. Als es heftig erhitzt wurde, so brannte es, wie Eisen, unter glänzendem Funkenwerfen.

5. Ceriumoxyd. Es schmelzte, und nachdem es heftig erhitzt wurde, brannte es mit einer grofsen, lebhaften und weifsen Flamme, verflüchtigte sich zum Theil, aber wurde nicht reducirt. Das geschmolzene Oxyd, einige Stunden der Luft ausgesetzt, verwandelte sich in einen hellbraunen Staub, gemengt mit kleinen glänzenden Theilchen von Silberglanz, und von Geruch nach Phosphorwasserstoff.

6. Molybdänoxyd schmelzte und wurde mit Leichtigkeit hergestellt. Das Metall ist sehr brüchig, stahlgrau und bedeckt sich bald mit einem Ueberzuge von purpurfarbenem Oxyd.

7. Die metallische Verbindung des Iridiums mit dem Osmium schmelzte zu einem Körnchen.

8. Reines Iridium schmilzt zu einer unvollkommnen Kugel, worin sich noch einige kleine Höhlungen befinden. Das Metall ist weifs, sehr glänzend und von einer specifischen Schwere von 18,68: wahrscheinlich viel zu gering bestimmt, wegen der Porosität des Kügelchens.

9. Rubin und Saphir konnten nicht zum Schmelzen gebracht werden.

10. Blauer Spinell verwandelte sich in eine Schlacke.

11. Gadolinit schmelzte zu einem Kügelchen.

12. Die Talkerde sinterte zusammen.

13. Der Cirkon von Norwegen schmelzte unvollkommen.

14. Quarz, Feuerstein und Graphit blieben unverändert.

Children schliefst seinen Bericht mit nachstehenden verschiedenartigen Versuchen.

Trocknes ätzendes Kali wurde einer heftigen Hitze zwischen zwey Stücken Kohle ausgesetzt: es schmelzte und schien sich zu zersetzen, indem es eine lebhafte Flamme von einem besondern Purpurroth verbreitete, so wie diefs bey der Verbrennung des Kaliums geschieht. Als feuchtes ätzendes Kali dem elektrischen Strome ausgesetzt wurde, so zersetzte sich blofs die Feuchtigkeit.

Um zu erfahren, ob der Grad der Hitze, welche sich entwickelt, an den beiden Polen verschieden sey, stellte *Children* in den elektrischen Strom kleine thönerne Gefäfse voll gleicher Mengen Quecksilber, und verband diese durch einen Platindrath von solcher Stärke und Länge, dafs derselbe beständig in Gluth erhalten werden konnte. Das Quecksilber des Gefäfses am Zinkpole stieg nach Verlauf von 20 Minuten zu einer Temperatur von 121°, während die Hitze in dem andern Gefäfse nur 112° betrug.

Die Batterie war, selbst in ihrer gröfsten Thätigkeit, nicht im Stande, eine Kleistische Flasche nur im geringsten zu laden.

Zuletzt wurden alle Zink- und Kupferplatten auseinander genommen und die Bleystreifen, wodurch sie verbunden waren, zerschnitten. Vermittelst anderer Bleystreifen wurden darauf alle Zinkplatten zu einer einzigen Platte verbunden; auf gleiche Weise auch die Kupferplatten, so dafs die ganze Batterie nur zwey Platten bildete, wovon jede eine Oberfläche von 1344 Quadratfufs darstellte. Solchergestalt vorgerichtet, hing man die Platten auf, ohne sie mit einer Säure zu benetzen, und verband die beiden Metallflächen durch einen Platindrath von $\frac{1}{5000}$ Zoll Durchmesser und etwa $\frac{1}{30}$ Zoll Länge. Die Berührung war vollkommen gesichert, allein, obgleich der Versuch im Dunkeln angestellt wurde, so erblickte man dennoch nicht die geringste Spur von Gluth an dem kleinen Faden, der diese beiden grofsen Flächen verband.

Vorschlag eines neuen Mittels zur Klärung der zuckerigen Pflanzensäfte

vom

Prof. DOEBEREINER.

Der Gerbestoff bildet bekanntlich mit Eyweifs und einigen Arten Pflanzenschleims unauflösliche Verbindungen. Es wäre daher zu versuchen, ob sich der Runkelrübensaft, welcher neben dem Zucker sehr viel von den beiden letzten Substanzen enthält, nicht schneller und vollkommener dadurch klären liefse, dafs man denselben siedend mit gepülverter Eichenrinde behandelte. Ich lade diejenigen vaterländisch gesinnten Männer, welche sich fortan bemühen, die Fabrication des Rübenzuckers in Deutschland nicht nur zu erhalten, sondern immer mehr zu fördern, ein, jenen Vorschlag zu prüfen. *Dorion*, ein Franzos soll die Rinde von *Ulmus pyramidalis* zur Klärung des Rohrzuckersaftes sehr vortheilhaft gefunden und für seine Entdeckung bereits sehr grofse Summen empfangen haben (s. Journal de pharmacie. Nov. 1815.)

Auszug

des

meteorologischen Tagebuches

vom

Professor *Heinrich*

in

Regensburg.

Januar, 1816.

Barometer.

Monats-Tag.	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1.	10 F.	27″ 6‴, 53	10 A.	27″ 5‴, 24	27″ 6‴, 09
2.	3 F.	27 4, 31	9 A.	27 1. 00	27 2, 31
3.	11½ A.	27 1, 47	5 F.	27 0, 36	27 0, 86
4.	8 A.	27 4, 05	4 F.	27 1, 86	27 3, 29
5.	4 F.	27 3, 27	4 A.	27 0, 70	27 1, 27
6.	8 F.	27 1, 58	10½ A.	26 8, 57	27 0, 07
7.	11 A.	26 9, 35	6F. 12Mitt.	26 7, 14	26 8. 02
8.	4½ A.	26 11, 51	3 F.	26 9, 53	26 10, 79
9.	10 A.	26 9, 30	6 F.	26 7, 60	26 7, 92
10.	11 A.	26 10, 69	2 A.	26 7, 84	26 8, 86
11.	4 F.	26 9, 86	8 A.	26 4, 16	26 6, 41
12.	10 A.	26 9, 31	4 F.	26 5, 67	26, 7 67
13.	3 F.	26 9, 06	8 A.	26 5, 28	26 7, 09
14.	10 F. A.	26 7, 41	3 F.	26 6, 58	26 7, 29
15.	10 F. A.	26 8, 08	4. 6 F.	26 7, 66	26 7, 87
16.	10½ A.	27 1, 83	4 F.	26 8, 89	26 11, 25
17.	5 F.	27 2, 12	10 A.	26 11, 05	27 0, 51
18.	6 A.	27 0, 82	3 F.	26 10, 58	27 0, 19
19.	9 F.	27 0, 03	4 A.	26 11, 63	26 11, 84
20.	2 F.	26 11, 39	9 A.	26 9, 00	26 10, 20
21.	11 F.	26 8, 72	3 A.	26 8, 25	26 8, 52
22.	9. 11 F.	26 8, 69	3 A.	26 8, 30	26 8, 53
23.	3 F.	26 7, 93	3 A.	26 7, 32	26 7, 52
24.	3 F.	26 7, 24	3 A.	26 6, 15	26 6, 62
25.	7. 9 A.	26 6, 43	7 F.	26 5, 80	26 6, 14
26.	9 A.	26 6, 79	3 F.	26 6, 37	26 6, 42
27.	9 A.	26 9, 00	3½ F.	26 7, 16	26 8, 11
28.	9½ A.	26 11, 84	4 F.	26 9, 28	26 10, 09
29.	9 A.	27 4, 26	4 F.	27 1, 61	27 3, 09
30.	9 A.	27 4, 74	4. 6. F.	27 4, 38	27 4, 5[illegible]
31.	11 F.	27 4, 66	2 A.	27 4, 13	27 4, 3[illegible]
Im ganz. Monat	den 1ten. 10 F.	27 6, 53	d. 11, 8 A.	26 4, 16	26 [illegible]

Thermometer.			Hygrometer.			Winde.	
Maxim.	Minim.	Medium.	Maxim.	Minim.	Medium.	Tag.	Nacht.
— 1,4	— 3,0	— 2,26	740	685	712,4	NO. 2	ONO 2
— 1,2	— 4,0	— 2,90	716	671	700,2	NO. 2	WNW. 1
— 2,3	— 5,7	— 3,56	667	592	627,0	NW. 1	SW.NW. 1
+ 0,4	— 2,8	— 1,46	636	600	619,9	SW.NW. 1	W. 1
— 1,2	— 4,0	— 2,29	629	602	617,7	WSW. 2	W. 2
+ 1,9	+ 0,5	+ 0,94	629	569	602,0	WSW. 1	WSW. 2
+ 2,0	0,0	+ 0,96	679	595	650,4	W. 2; 3	WNW. 3
+ 0,2	— 0,8	— 0,16	698	630	662,5	NW. 3	SW. 1
+ 3,0	+ 0,4	+ 2,18	626	590	605,0	SW. 2	WSW. 2
+ 3,0	+ 1,7	+ 2,22	613	533	582,3	SO. SW. 2	WSW. 2
+ 3,6	+ 1,0	+ 2,10	660	599	623,0	SW. 2; 3	SW. 2
+ 2,7	+ 0,6	+ 1,96	676	640	660,2	WSW. 2	SW. 1
+ 0,9	— 2,2	— 0,06	738	627	678,4	O 2	O. 2
+ 1,7	— 0,6	+ 0,67	703	613	657,1	ONO. 2	NNW. 2
+ 1,6	0,0	+ 0,40	620	534	587,9	ON. 1; 2	O. SW. 1
+ 1,5	0,0	+ 0,79	620	545	585,8	SO.SW. 1	SW. 1
+ 1,2	— 2,1	— 0,51	556	390	477,6	O. 2	O. 2
+ 1,4	— 1,0	+ 0,60	657	525	595,6	NW. 1	NO. 1
+ 0,6	— 0,2	+ 0,14	581	548	569,1	O. 1	O. 1
— 1,0	— 2,3	— 1,80	527	473	489,4	OSO. 1	ONO. 1
— 1,9	— 2,8	— 2,27	503	393	437,7	SO. O. 1	OSO. 1
— 1,6	— 2,7	— 2,02	525	461	504,9	OSO. 1	OSO. 1
— 1,3	— 1,9	— 1,63	582	471	542,4	SO. SW. 1	SW. SO. 1
+ 0,3	— 1,4	— 0,48	533	461	499,3	OSO. 1	OSO. 2
— 0,7	— 2,7	— 1,41	491	360	417,7	OSO. 1	OSO. 1
+ 0,4	— 1,3	— 0,26	554	393	475,1	O. 1	NW. O. 1
+ 0,6	— 0,7	+ 0,01	909	508	560,6	OSO. 1	NW. 1
+ 0,3	— 3,6	— 1,44	705	637	672,5	NW. 2	NNO. 2
— 5,6	— 8,3	— 6,61	778	737	754,4	NW.NO. 2	NNW. 2
— 5,0	— 9,3	— 6,89	733	682	713,3	NO.NW. 2	WNW. 1
— 2,0	— 7,5	— 4,95	713	658	679,6	NO. SO. 1	SO. NO. 1
[illegible],6	— 9,3	— 0,96	778	360	598,75	—	—

Witterung.

Vormittag.	Nachmittag.	Nachts.
Trüb. Wind.	Vermischt. Wind.	Heiter. Wind.
Heiter. Wind.	Heiter. Wind.	Heiter.
Trüb. Nebel.	Trüb.	Trüb. Schnee.
Trüb. Schnee.	Trüb. Vermischt.	Schön. Trüb.
Trüb Wind. Schnee	Trüb. Wind. Schnee	Trüb. Wind.
Trüb.	Trüb. Schnee.	Wind Regen. Schnee.
Trüb. Wind. Schnee	Trüb. Stürmisch.	Trüb. Schnee. Stür.
Verm. Trüb. Sturm. Schnee.	Trüb. Wind.	Trüb. Schnee.
Trübe. Wind. Regen	Trüb. Wind. Regen.	Trüb. Wind. Regen.
Trüb.	Trüb. Regen. Wind.	Verm. Trüb. Wind.
Vermischt. Wind.	Trüb. Regen. Stürm.	Trüb. Regen.
Vermischt. Wind.	Trüb. Wind.	Heiter.
Schön.	Trüb. Vermischt.	Trüb. Wind.
Trüb.	Trüb. Schnee.	Trüb. Schnee. Wind
Trüb.	Trüb.	Trüb. Nebel.
Trüb.	Trüb. Vermischt.	Trüb. Vermischt.
Trüb. Nebel.	Vermischt Wind.	Trüb. Wind. Regen.
Schnee. Regen. Trüb	Trüb.	Schön. Trüb.
Trüb.	Trüb.	Trüb.
Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel	Trüb. Nebel.
dichter Nebel.	dichter Nebel.	Trüb.
Trüb.	Trüb.	Trüb. Nebel.
Trüb.	Trüb.	Trüb.
Trüb. Schnee. Reif.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.
Nebel. Trüb.	Trüb.	Trüb.
Nebel. Trüb.	Trüb	Trüb.
Trüb. Schnee.	Trüb.	Trüb.
Trüb.	Trüb. Schnee. Wind	Trüb. Wind.
Schön. Wind.	Trüb. Wind.	Heiter. Wind.
Schön. Wind.	Trüb.	Schnee. Trüb.
Trüb.	Vermischt.	Heiter.

Summarische Uebersicht der Witterung.

Heitere Tage	1
Schöne Tage	1
Vermischte Tage	8
Trübe Tage	21
Windige Tage	13
Stürmische Tage	5
Tage mit Nebel	6
Tage mit Schnee	5
Tage mit Regen	4
Tage mit Reif.	1
Heitere Nächte	5
Schöne	0
Vermischte	4
Trübe	23
Windige	10
Stürmische	1
Nächte mit Nebel	8
Nächte m. Schnee	5
Nächte mit Regen	5

Betrag des Schnee und Regenwassers 8,3 Linien.

Herrschende Winde Ost und West.

Zahl der Beobacht. 521

im Durchschnitt sehr niedriger Barometerstand: sehr gelinde Witterung und
peratur: häufig sehr feuchte Luft mit dichtem Nebel: der Niederschlag durch
n und Schnee weniger als sonst im Mittel: trüber Himmel: starke Westwinde
gzten Abends bereits Spuren des Zodiacallichts: Die ersten zwey Tage des
ats schien die Sonne ohne Flecken: vom 7ten angefangen bis zu Ende wa-
immer dergleichen, zuletzt sehr grofse und viele zu sehen.

Auszug

des

meteorologischen Tagebuches

vom

Professor *Heinrich*

in

Regensburg.

Februar, 1816.

Barometer.

Monats-Tag.	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1.	5, 7, F.	27″ 2‴, 82	10½ A.	27″ 1‴, 09	27″ 2‴, 00
2.	4 F.	27 0, 70	9½ A.	26 11, 07	26 11, 83
3.	2 F.	26 11, 07	4 A.	26 9, 85	26 10, 41
4.	4 F.	26 10, 10	9½ A.	26 8, 32	26 9, 36
5.	2 F.	26 7, 71	4 A.	26 6, 78	26 7, 29
6.	4 F.	26 7, 16	9 A.	26 4, 89	26 6, 17
7.	3 F.	26 3, 79	9½ A.	26 1, 85	26 2, 70
8.	10 A.	26 3, 51	4 A.	26 0, 75	26 1, 80
9.	9 A.	26 8, 66	2 F.	26 5, 44	26 7, 68
10.	11 A.	26 10, 35	3 F.	26 7, 88	26 8, 94
11.	11 A.	27 0, 25	4 F.	26 10, 95	26 11, 84
12.	10 A.	27 3, 52	5 F.	27 0, 36	27 1, 70
13.	8 F.	27 4, 86	8 A.	27 3, 36	27 4, 15
14.	10 A.	27 4, 82	5 F.	27 2, 67	27 3, 64
15.	9 F.	27 4, 67	11 A.	27 2, 89	27 4, 02
16.	5 F.	27 1, 21	10 A.	26 7, 02	26 10, 56
17.	10 A.	26 7, 46	4 F.	26 5, 81	26 6, 90
18.	2 A.	26 10, 52	4 F.	26 7, 27	26 9, 62
19.	10 A.	27 0, 43	4½ F.	26 8, 99	26 10, 51
20.	10 A.	27 2, 55	3½ F.	27 1, 17	27 2, 04
21.	10½ A.	27 3, 18	3 A.	27 2, 46	27 2, 73
22.	11 A.	27 4, 54	3 F.	27 3, 02	27 3, 87
23.	9 A.	27 5, 70	3 F.	27 4, 84	27 5, 27
24.	8 F.	27 5, 29	4 A.	27 4, 71	27 5, 00
25.	11 F.	27 4, 51	11 A.	27 1, 78	27 3, 63
26.	9 A.	27 0, 58	7 F.	26 10, 98	26 11, 89
27.	5½ F.	27 0, 88	10 A.	26 8, 24	26 11, 12
28.	10 A.	26 8, 31	5 F.	26 4, 43	26 6, 42
29.	10. 12 M.	26 9, 30	3. 5. A.	26 9. 00	26 9, 11
Im ganz. Monat.	23. 9 A.	27 5, 70	8 A.	26 0, 75	26 11, 18

Thermometer.			Hygrometer.			Winde.	
Maxim.	Minim.	Medium.	Maxim.	Minim.	Medium.	Tag.	Nacht.
− 5,0	−10,5	− 6,91	672	609	636,6	NO. SO. 1	OSO. 1
− 4,5	− 7,8	− 6,26	737	636	682,0	OSO. 1	OSO. 1
+ 0,7	− 6,0	− 2,50	673	560	627,8	OSO. 1	SSW. 1
+ 3,6	+ 0,4	+ 1,38	666	469	570,4	SW. O. 1	O. 1
+ 2,2	+ 0,5	+ 1,30	611	373	429,0	O. SW. 1; 2	WSW. 1
+ 2,0	+ 0,6	+ 1,09	629	469	573,0	SW. SO. 1	O. 1
+ 2,5	+ 1,0	+ 1,51	542	416	466,3	SO. SW. 2	O. SW. 1
+ 3,6	− 3,8	+ 1,06	641	596	618,5	OSO. 1	NW. 2
− 5,5	− 9,0	− 6,96	756	660	707,0	NW. 2	NO. 2
− 6,5	− 9,7	− 8,26	702	735	743,6	NO. NW. 2	NW. 1
− 7,0	−11,5	− 9,48	757	715	732,5	W. O. 1	NNW. 1
− 4,8	−13,2	− 7,51	749	605	705,8	NW. SO. 1	W. NO. 1; 2
− 4,4	− 8,2	− 6,25	658	615	637,8	OSO. 1	NW. NO 1
− 1,3	− 8,8	− 4,44	605	605	654,6	SW. NW. 1	SO. 1
− 0,7	− 5,3	− 2,51	658	541	605,5	SSW. 1	SW. 1; 2
+ 1,9	− 0,8	+ 0,79	662	611	633,2	WSW. 2	WNW. 3
+ 0,6	− 2,7	− 0,87	726	663	709,7	WNW. 3	WNW. 2
− 2,5	− 5,0	− 4,09	809	672	757,9	NW. 2	SW. NW. 2; 3
− 0,7	− 5,2	− 1,89	714	657	687,8	WNW. 3	WNW. 2
+ 2,2	− 0,8	+ 1,04	730	684	705,8	WNW. 2	WSW. 1; 2
+ 3,3	+ 1,3	+ 2,10	755	676	730,4	SW. 2	WSW. 1
+ 2,0	+ 0,5	+ 1,32	598	555	576,0	SW. 1	WSW. 1
+ 3,2	− 0,2	+ 1,11	658	459	544,3	SW. SO. 1	NNW. 1
+ 4,2	− 2,2	+ 1,11	744	529	633,1	NW. SO. 1	O. W. 1
+ 3,2	− 1,1	+ 0,67	657	554	590,2	SW. SO. 1	SW. 2
+ 3,8	+ 0,6	+ 2,10	722	654	691,8	SW. NW. 3	WNW. 2
+ 1,6	− 1,7	+ 0,17	811	727	771,9	W. 2	WSW. 3
+ 2,2	− 1,4	+ 0,90	760	626	706,6	NW. 3	NW. 2
0,0	− 3,6	− 1,91	778	718	745,5	SW. NW. 3	SW. NW 3
+ 4,2	−13,2	− 1,80	811	373	650,16	—	—

Witterung.

Monatstag.	Vormittag.	Nachmittag.	Nachts.
1.	Trüb. Nebel.	Vermischt.	Trüb. Heiter.
2.	Schön.	Vermischt.	Trüb. Schnee.
3.	Trüb.	Trüb. Schnee.	Trüb.
4.	Trüb.	Trüb.	Trüb. Regen.
5.	Trüb. Reg. Nebel.	Trüb. Wind.	Trüb.
6.	Trüb.	Trüb. Reg. Wind.	Trüb. Regen.
7.	Trüb. Regen.	Reg. Wind. Verm.	Trüb. Regen.
8.	Trüb.	Trüb. Regen.	Trüb. Schnee. Wind
9.	Verm. Wind.	Verm. Wind.	Verm. Trüb. Wind.
10	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Heiter.
11.	Heiter.	Schön. Heiter.	Schön.
12.	Vermischt.	Trüb. Schnee.	Trüb. Schön. Wind.
13.	Trüb.	Schön.	Vermischt.
14.	Trüb. Schnee.	Verm. Schön.	Heiter. Trüb.
15.	Trüb.	Trüb.	Trüb. Schnee. Wind
16.	Trüb. Schnee. Wind	Trüb. Wind.	Sturm. Reg. Schnee.
17.	Trüb. Sturm.	Trüb. Verm. Sturm.	Trüb. Verm. Wind.
18.	Schön. Wind.	Schön. Wind.	Trüb. Schnee. Wind
19.	Trüb. Schnee. Sturm	idem.	Trüb Wind.
20.	Schnee. Wind.	Schnee. Wind.	Trüb. Wind.
21.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Trüb.
22.	Trüb.	Trüb. Regen.	Verm. Trüb. Nebel.
23.	Trüb. Nebel.	Schön.	Heiter.
24.	Heiter.	Heiter.	Heiter. Trüb.
25.	Trüb. Nebel.	Vermischt.	Trüb. Regen.
26.	Regen. Sturm.	Trüb. Wind.	Schön. Heiter. Wind
27.	Verm. Wind.	Trüb. Wind.	Sturm. Reg. Schnee.
28.	Schnee. Sturm.	Trüb. Sturm.	Heiter. Wind.
29.	Schön. Wind. Schne	Verm. Wind.	Verm. Stur. Schnee.

Summarische Uebersicht der Witterung.

Heitre Tage	1
Schöne Tage	1
Vermischte	9
Trübe Tage	17
Windige	11
Stürmische	4
Tage mit Nebel	4
Tage mit Schnee	9
Tage mit Regen	6
Heitere Nächte	5
Schöne Nächte	4
Vermischte	5
Trübe Nächte	17
Windige Nächte	7
Stürmische	8
Nächte mit Nebel	1
Nächte mit Schnee	5
Nächte mit Regen	5

Betrag des Schnee und Regenwassers 14 1/2 Linien.

Herrschende Winde West, Ost.

Zahl der Beobachtungen 503

Im Durchschnitt: zwey ausgezeichnete Extremen des Barometers: der mittl[…] Stand etwas zu niedrig: am 24ten auffallende Schwankung. Die mittlere Tempera[…]tur um 2 Grade zu niedrig: kälter am im Jäner. In den ersten und letzten Tage[…] auffallende Lufttrockne: die beiden Extremen des Hygrometers merkwürdig: seh[…] anhaltende Sturmwinde: Immer sehr ansehnliche Flecken in der Sonne.

Untersuchungen
über das Blut und verwandte thierische Flüssigkeiten

von

WILLIAM THOMAS BRANDE, Esq.

(Aus dem Englischen *) von *J. L. G. Meinecke*).

Diese Abhandlung enthält eine Reihe Versuche über das Blut, welche eigentlich in der Absicht unternommen worden, über den färbenden Stoff im Blute Aufschluſs zu erhalten. Die Schwierigkeiten, welche sich der Analyse thierischer Körper überhaupt entgegen stellen, sind Ursache, daſs mehrere Resultate dieser Untersuchungen weniger entscheidend sind, als ich wünschen muſste; allein ich glaube, daſs die allgemeinen Folgerungen, wozu sie führen, nicht unbedeutend erscheinen werden.

Die Anwesenheit des Eisens im Blute ist zuerst von *Menghini* behauptet worden, und die eigenthümliche rothe Farbe desselben haben neuerlich *Fourcroy* und *Vauquelin* von einer Verbindung jenes

*) *Philos. Transactions for* 1812. T. I. p. 90—114.

Metalls mit Phosphorsäure abgeleitet. Die kaum merkliche Farbenveränderung, welche die Gallustinctur in einer Auflösung des färbenden Stoffs veranlafst, und zwar unter Umständen, welche der schärfsten Prüfung auf Eisen so sehr günstig sind, erregte zuerst in mir Zweifel an den Folgerungen solcher geschickten Chemiker; nachherige Versuche über die Verbindungen, worauf sie sich berufen, bestätigten meine Vermuthung, und bewogen mich, diesen Gegenstand von neuem der Prüfung zu unterwerfen. Und da eine Kenntnifs des Chylus und der Lymphe, welche so schwierig in hinreichender Menge und im reinen Zustande zu bekommen und bis jetzt nicht genau analysirt sind, zur Vergleichung mit der Untersuchung des Bluts dienen kann, so habe ich meine Versuche über diese Flüssigkeiten als einen wichtigen Zusatz dieser Abhandlung beygefügt.

1. *Bestandtheile des Chylus.*

Die Flüssigkeit des Brustganges ist sehr veränderlich. Ohngefähr vier Stunden, nachdem das Thier gefüttert worden, kann man diese Flüssigkeit für reinen Chylus ansehen, wenn übrigens keine Unterbrechung der Verdauung Statt gefunden hat: man sieht sie alsdann in grofser Menge durch die Milchgefäfse eindringen, und sie zeigt sich durchaus von gleicher weifser Farbe. Längere Zeit nach dem Füttern fängt die Menge des Chylus an sich zu vermindern, und die Flüssigkeit des Brustganges gleicht einer Mischung von Milch und Wasser; wenn endlich das Thier vier und zwanzig Stunden

länger gefastet hat, so enthält der Brustgang nur eine durchsichtige Flüssigkeit, welche nichts weiter als reine Lymphe ist.

Der Chylus hat folgende Eigenschaften:

1. Ohne Beymischung von Blut gesammelt, stellt er eine undurchsichtige Flüssigkeit dar von vollkommen weißser Farbe, ohne Geruch, von schwachem salzigen und mit etwas Süſslichem begleiteten Geschmack.

2. Weder der Lacmus noch das Curcumepapier werden dadurch verändert, aber die blaue Farbe des Veilchensaftes wird dadurch nach und nach grün.

3. An specifischer Dichtigkeit übertrifft der Chylus das Wasser, aber nicht das Blut; er ist indeſs in dieser Hinsicht sehr veränderlich.

4. Ohngefähr zehn Minuten, nachdem derselbe aus dem Brustgange genommen worden, erhält er die Gestalt einer starren Gallerte; in Verlauf von 24 Stunden sondert er sich allmählig in 2 Theile und bildet eine feste geronnene Masse, umgeben von einer durchsichtigen farbelosen Flüssigkeit. Diese von selbst erfolgende Gerinnung, welche jedes Mal eintritt, wenn der Chylus zu der gehörigen Zeit nach der Fütterung des Thiers gesammelt worden, gleicht vollkommen der Gerinnung des Bluts und der daraus erfolgenden Scheidung desselben in Serum und Cruor; auch werden beide durch dieselben Mittel aufgehalten oder beschleunigt.

Der Chylus zeigt folgendes chemische Verhalten:

1. Der geronnene Antheil hat mehr Aehnlichkeit mit dem käsigen Stoffe der Milch, als mit dem Faserstoff des Bluts.

2. Von den ätzenden und kohlensäuerlichen Alkalien wird er schnell aufgelöst. Mit einer Auflösung von Kali oder Natron bildet er eine hellbraune Mischung, woraus sich etwas Ammoniak entwickelt, wenn das Geronnene noch frisch ist. In tropfbarflüssigem Ammoniak erhält die Auflösung eine rothe Farbe.

3. Die verschiedenen Säuren wirken auf jene Mischungen beynahe auf gleiche Weise: es wird durch sie eine Substanz abgesondert, welche ein Mittel von Fett und Eyweiſs ist. Salpetersäure im Uebermaaſs zugesetzt, löst den Niederschlag in der Kälte wieder auf; durch Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure geschieht dieſs nur dann, wenn sie darüber eine Zeitlang sieden.

4. Auf das Coagulum des Chylus wirken weder Alkohol noch Aether, aber von dem Niederschlage aus den alkalischen Auflösungen lösen sie einen kleinen Antheil auf, welcher dem Wallrath gleicht. Der Rückstand ist geronnenes Eyweiſs.

5. Schwefelsäure löst das Coagulum sehr leicht auf, auch wenn sie mit einem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist; mit Hülfe der Wärme löst es sich auch in einer Mischung von Einem Theil Säure mit 4 Theilen Wasser auf; aber wenn die Menge des Wassers bis zu 6 Theilen vermehrt wird, so übt die verdünnte Säure keine Wirkung aus.

Ich war darüber erstaunt, daſs die Alkalien in dieser schwefelsauren Auflösung keinen Niederschlag gaben, wenn bey der Auflösung Wärme angewandt und nur ein kleiner Antheil des Coagulums

aufgenommen worden war: dieſs veranlaſste mich, insbesondere die Umänderung zu beobachten, welche das Coagulum bey der Einwirkung der Säure erleidet.

Eine Auflösung von einer Drachme des Coagulums in zwey Unzen verdünnter Schwefelsäure (bestehend aus einem Theile Säure und drey Theilen Wasser) wurde bis auf Eine Unze abgedampft: es sonderte sich etwas kohlige Substanz ab, und die Auflösung zeigte folgende Eigenschaften:

Sie war durchsichtig und hellbraun gefärbt.

Weder ätzende noch kohlensäuerliche Alkalien brachten darin einen Niederschlag hervor, wenn sie bis zur genauen Sättigung der Säure oder im Uebermaaſs zugesetzt wurden.

Gallustinctur oder andere Gerbestoff enthaltende Aufgüsse trübten die saure Auflösung und fällten einen sehr reichlichen Niederschlag, wenn sie durch Alkalien gesättigt war.

Wurde sie bis zur Trockne abgedampft, so setzte sich eine kohlige Substanz ab, und schwefelichte Säure entwickelte sich; zugleich erschienen die übrigen Producte, wovon eine solche Zersetzung gwöhnlich begleitet wird.

6. Das Coagulum in verdünnter Salpetersäure, aus Einem Theil Säure und 1'5 Theilen Wasser bestehend, digerirt, wurde in kurzer Zeit dunkelbraun, aber veränderte sich nicht weiter während mehrerer Wochen. Als es darauf aus der Säure herausgenommen wurde, so zeigte es die Eigenschaften der Abänderung des thierischen Fettes, welche *Fourcroy* Adipocire oder Fettwachs nennt.

Eine Mischung von Einem Theil Säure mit 3 Theilen Wasser wirkt rascher auf das Coagulum des Chylus: ein Theil desselben wurde aufgelöst, und nachdem die Säure sorgfältig abgegossen worden von dem Rückstande, so fanden sich an demselben die Eigenschaften der Gallerte. Mit Hülfe der Wärme oder bey Anwendung einer stärkern Säure wurde die Wirkung heftiger: es entwickelten sich Stickgas und Salpetergas, wobey etwas Kohlensäure und Oxalsäure entstand.

7. Concentrirte Salzsäure löst das Coagulum des Chylus nicht auf, aber wenn sie mit einer gleichen Menge Wasser oder noch stärker verdünnt ist, so geht die Auflösung mit Leichtigkeit von Statten, und bildet eine strohgelbe Flüssigkeit, welche sich trübt, wenn sie durch Alkalien genau gesättigt wird; aber dabey fällt kein Niederschlag zu Boden und kann auch nicht auf einem Filter gesammelt werden. Wenn in dieser Auflösung weder eine Säure noch ein Alkali vorwaltet, so bleibt sie durchsichtig.

8. Essigsäure über dem Coagulum einige Stunden siedend erhalten, löset einen kleinen Theil desselben auf. Bey dem Erkalten setzt diese Auflösung weiſse Flocken ab, welche dem geronnenen Eyweiſs gleichen.

9. Die Oxalsäure wirkt beynahe eben so wie die Essigsäure, aber weder die Citronsäure, noch die Weinsteinsäure üben eine Wirkung auf das Coagulum aus.

10. Bey der zerstörenden Destillation dieser Substanz geht Wasser über, verbunden mit kohlen-

saurem Ammoniak, ferner eine geringe Menge fetiden Oels nebst Kohlenoxydgas und kohlehaltiges Wasserstoffgas.

Die Kohle, welche in der Retorte zurückbleibt, ist schwierig einzuäschern; sie enthält Kochsalz und phosphorsauren Kalk, und zeigt eine kaum merkliche Spur von Eisen.

11. Der seröse Theil des Chylus wird bey der Erhitzung etwas trübe und setzt Flocken von Eyweifs ab.

12. Wenn nach der Ausscheidung des Eyweifses die Flüssigkeit bis auf die Hälfte abgedampft wird, bey einer Temperatur von nicht mehr als 200° F., so schiefsen beym Erkalten kleine Krystalle an, welche dem Milchzucker ähnlich sind: sie erfordern zur Auflösung ohngefähr vier Theile kochendes Wasser, und sechzehn bis zwanzig Theile Wasser von einer Temperatur von 60° F. Sie sind etwas auflöslich im siedenden Alkohol, aber setzen sich wieder ab, wenn die Auflösung erkaltet. Bey gewöhnlicher Temperatur löst der Alkohol die Krystalle nicht auf. Die Auflösung derselben in Wasser schmeckt ausnehmend süfs. Durch Salpetersäure werden sie in ein weifses Pulver verwandelt, welches sehr wenig auflöslich ist und der Milchzuckersäure gleicht, so wie *Scheele* sie beschreibt.

Die Gestalt der Krystalle konnte selbst mit Hülfe einer Loupe nicht bestimmt werden. Eins der Krystalle schien ein schiefes sechsseitiges Prisma zu seyn, doch auch dieses war sehr unbestimmt begränzt.

Erhitzt auf einer Platinplatte über einer Weingeistlampe schmelzten die Krystalle, verbreiteten einen Geruch nach Milchzucker und brannten ab, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

14. Bey der zerstörenden Destillation des wäſsrigen Antheils des Chylus entsteht eine kleine Menge Kohle mit Spuren von phosphorsaurem Kalk, von Kochsalz und von kohlensaurem Natrum.

2. *Untersuchung der Lymphe.*

Die Flüssigkeit, welche in dem Brustgange der Thiere gefunden wird, nachdem sie vier und zwanzig Stunden ohne Futter geblieben, ist vollkommen durchsichtig und farbenlos, und scheint in keiner Hinsicht von der Flüssigkeit der lymphatischen Gefäſse verschieden zu seyn. Deſshalb kann sie als reine Lymphe betrachtet werden.

Sie hat folgende Eigenschaften:

1. Mit Wasser mischt sie sich in jedem Verhältniſs.

2. Vegetabilische Farben verändert sie nicht.

3. Sie gerinnt weder in der Hitze, noch durch Säuren, noch durch Alkohol, aber durch das letzte Reagens wird sie etwas getrübt.

4. Wenn sie bis zur Trockne abgedampft wird, so bleibt nur ein geringer Rückstand.

5. Bey der Einäscherung derselben in einem Platintiegel giebt der Rückstand etwas salzsaures Natron, allein von Eisen findet sich nicht die geringste Spur.

6. Als die Lymphe der Wirkung einer electrochemischen Batterie ausgesetzt wurde, welche aus zwanzig vierzölligen Plattenpaaren von Kupfer und Zink bestand, so entwickelte sich eine kalische Substanz am negativen Pole und zugleich sonderte sich geronnenes Eyweifs ab; am positiven Pole zeigte sich blofs Salzsäure, so weit man aus der geringen Menge von Lymphe, womit operirt wurde, schliefsen konnte.

3. *Bemerkungen über die Analyse des Blutwassers.*

Das Blutwasser ist so häufig und sorgfältig von Chemikern untersucht worden, dafs es unnöthig seyn würde, hier bis ins Einzelne der Analyse desselben einzugehen; ich will daher nur solche Umstände berichten, die sich insbesondere auf den Hauptgegenstand gegenwärtiger Untersuchung beziehen, und von den oben erwähnten Chemikern nicht berücksichtigt worden sind.

Die Flüssigkeit, welche von dem in der Wärme geronnenen Serum abfliefst und von den Physiologen Serosität genannt wird, betrachtet man gewöhnlich als eine Verbindung von Gallert mit etwas Natrum, Ammoniak und kleinen Antheilen salziger Substanzen, als salzsauren Natrons, und Kalis, und phosphorsauren Kalks. *Bostok* hält sie für einen Schleim.

Verschiedene Versuche, welche ich bey einer frühern Gelegenheit über das Blutwasser anstellte, bewogen mich, die Serosität als eine Verbindung

von Eyweifs mit einem Uebermaafs von Kali anzunehmen, und dessen Gerinnung mit der Gerinnung des Weifsen im Ey und anderer Abänderungen des Albumen für analog zu halten. Um hierüber zur Gewifsheit zu gelangen, und um zu erfahren, ob Gallerte in dem Serum vorhanden ist, stellte ich folgende Versuche an.

Zwey Unzen reines Serum wurden in einem Marienbade erwärmt, bis zur vollständigen Gerinnung: das Coagulum, in Stücke zerschnitten, wurde einige Stunden lang in vier Unzen destillirtem Wasser digerirt und darauf filtrirt.

Die klare Flüssigkeit färbte das Curcumepapier braun, und bewirkte einen reichlichen Niederschlag in der Gallustinctur. Abgedampft bis auf eine halbe Unze gerann sie bey der Erkaltung zu einer Gallerte. Bey dem Zuschütten von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wurde sie etwas trübe, aber Alkohol wirkte nicht darauf.

Aus diesen Probeversuchen hätte ich schliefsen können, dafs nur Gallerte von dem Wasser aufgenommen worden sey; da aber eine kalische Auflösung mit Eyweifs ebenfalls eine gallertartige Masse bildet, wenn sie sehr eingeengt ist, und das Eyweifs eben so wohl wie die Gallerte vom Gerbestoff niedergeschlagen wird, so war ich geneigt, auf den ersten Anschein so lange nur geringes Vertrauen zu setzen, bis ich die Auflösung nach der genauesten Methode der elektrischen Zersetzung untersucht haben würde. Als ich sie in die galvanische Kette brachte, so wurde meine Vermuthung bestätigt durch die schnelle Gerinnung, welche am negati-

ven Drathe eintrat. Deſshalb veranstaltete ich noch einige weitere Versuche, um ein Resultat fest zu stellen.

Eine Unze des flüssigen reinen Serums wurde mit drey Unzen destillirten Wassers verdünnt. Die Leiter einer Batterie von dreyſsig vierzölligen Plattenpaaren wurden in die Flüssigkeit getaucht und in einer Entfernung von zwey Zoll aus einander erhalten. Das Elektrisiren dauerte drey und eine halbe Stunde, während welcher Zeit das festgewordene Eyweiſs nach und nach herausgenommen wurde. Nach Verlauf dieser Zeit fand keine Gerinnung ferner Statt: es begann eine Zersetzung des Wassers.

Durch vorherige Versuche versichert, daſs die Gallerte nicht verändert wird durch elektrische Einwirkung, suchte ich ferner zu erfahren, ob nach der vollständigen Absonderung des Eyweiſses noch Gallerte in der Auflösung enthalten sey: deſshalb untersuchte ich die Flüssigkeit, woraus das Eyweiſs ausgeschieden war, mit einer Gallustinctur und fand, daſs sie dadurch nicht verändert wurde. Auch fand sich keine Gallerte, als die Flüssigkeit bis zur Trockne abgedampft wurde.

Zwey Unzen verdünnter Schwefelsäure wurden zu Einer Unze Serum geschüttet: die Mischung erhielt sogleich ein gallertähnliches Ansehen; sie wurde erhitzt und eine vollständige Gerinnung des Eyweiſses trat ein. Der flüssige Antheil wurde durch ein Filter abgesondert. Die Elektricität brachte keine Wirkung hervor, auch entstand durch einen Galläpfelaufguſs kein Niederschlag.

Ich wiederholte den ersten Versuch, indem ich zwanzig Tropfen einer Auflösung von Fischleim dem Serum zusetzte: die Flüssigkeit, welche nun zurückblieb, nachdem das Eyweiſs vermittelst der Elektricität gänzlich ausgeschieden war, gab einen reichlichen Niederschlag beym Zuschütten des Galläpfelaufgusses.

Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, daſs die Gallerte im Serum des Bluts nicht vorhanden ist, sondern daſs die Serosität desselben aus Eyweiſs mit Kali verbunden besteht, wodurch die Einwirkung der gewöhnlich angewandten Reagentien bestimmt wird.

Um zu erfahren, ob Eisen im Blutwasser gegenwärtig ist, wurde eine Pinte desselben bis zur Trockne abgedampft, und in einem Tiegel nach und nach in Kohle verwandelt, welche man darauf einäscherte und in Salzsäure, vermischt mit einigen Tropfen Salpetersäure, digerirte. Einige Kohlentheilchen blieben unaufgelöst. Die Auflösung wurde mit Ammoniak gesättigt, wodurch ein reichlicher Niederschlag von phosphorsaurem Kalk entstand, begleitet von äuſserst geringen Spuren von Eisenoxyd.

4. *Einige Versuche über das Coagulum des Bluts.*

Aus *Hatchett's* schätzbaren Untersuchungen über den chemischen Gehalt der verschiedenen Abänderungen des geronnenen Eyweiſses geht hervor, daſs diese Substanz in ihren äuſsern Eigenschaften nur wenig verschieden ist, sie mag nun aus dem Blutkuchen, oder durch Auswaschen der Muskelfaser

oder aus andern organischen Körpern gewonnen worden seyn, daſs jedoch das Verhältniſs der erdigen und salzigen Stoffe in den verschiedenen Abänderungen beträchtlich abweicht. Hier bemerke ich nur, daſs in der Asche, welche man bey der Verkohlung und Verbrennung des Eyweiſses im Blute erhält, keine bestimmbare Menge von Eisen gefunden wird.

Die Anwesenheit des Eisens in dem färbenden Stoffe des Blutes suchend, veranstaltete ich folgende Versuche mit dem Blutkuchen.

Zwey Pinten Blut wurden in zwey besondern Gefäſsen aufgefangen. Der eine Antheil wurde der freywilligen Gerinnung überlassen, der andere hingegen eine halbe Stunde mit einem Holzstäbchen umgerührt. Bey der Absonderung des Coagulums blieb der gröſste Theil des färbenden Stoffs in dem Blutwasser schwimmend zurück. Die beiden gewonnenen Antheile wurden jetzt in einem Marienbade getrocknet, und gleiche Gewichte desselben in einem Platinatiegel zu Kohle und darauf zu Asche verbrannt. Die Asche wurde in Salpeter-Salzsäure digerirt, und die Auflösung mit Ammoniak gesättigt, um sowohl den phosphorsauren Kalk, als auch das Eisen, welches darin vorhanden seyn möchte, niederzuschlagen. Der Niederschlag, getrocknet und mit verdünnter Essigsäure behandelt, welche denselben fast ganz auflöste, zeigte eine sehr schwache Spur von zurückbleibendem rothen Eisenoxyd, dessen Menge in beiden Antheilen gleich war, aber so gering, daſs sie kaum bemerkt werden konnte.

Man kann mit Recht schliefsen, dafs, wenn der färbende Stoff des Bluts aus Eisen in irgend einer Verbindung bestände, eine verhältnifsmäfsig weit gröfsere Menge dieses Metalls in dem ersten Blutkuchen gefunden werden müfste, als in dem letzten geronnenen Antheile; allein häufige Wiederholungen dieser Versuche haben gezeigt, dafs diefs nicht der Fall ist, und die nachstehenden Untersuchungen scheinen diefs entscheidend darzuthun.

Der färbende Stoff einer Pinte Bluts wurde durch Schütteln im Blutwasser verbreitet, und nach der Absonderung des geronnenen Blutkuchens dem allmähligen ruhigen Niederfallen in der Feuchtigkeit überlassen; nach 24 Stunden wurde das klare Blutwasser abgegossen von dem Bodensatze, welcher den färbenden Stoff enthielt. Dieser wurde zur Trockne abgedampft, zu Asche verbrannt und die Asche untersucht, wie bey den vorigen Versuchen; allein die Spuren von Eisen waren hier eben so undeutlich, als bey den vorhin erwähnten Versuchen, obgleich eine beträchtliche Menge färbenden Stoffs angewandt worden.

5.) *Untersuchungen über den färbenden Stoff des Bluts.*

1. Diesen Stoff zu gewinnen, wandte ich gewöhnlich venöses Blut an, welches während seiner Gerinnung geschüttelt ward; nach Absonderung des Faserstoffs blieb der färbende Stoff in dem Blutwasser schwimmend zurück, und set-

te sich darin nach und nach zu Boden, da derselbe in dieser Flüssigkeit schwer auflöslich ist. Nach dem Abgiefsen des darüber stehenden Blutwassers blieb der färbende Stoff sehr concentrirt zurück.

2. Wenn der färbende Stoff unter einem Vergröfserungsglase betrachtet wurde, so erschien derselbe, wie *Lewenhoek* zuerst bemerkt, in Gestalt kleiner Kügelchen. Diese werden gewöhnlich als auflöslich im Wasser beschrieben, eine Angabe, die mit meinen Beobachtungen nicht übereinstimmt, und durch die genaueren Untersuchungen des Dr. *Young* entschieden widerlegt wird.

3. Werden diese rothen Kügelchen mit Wasser übergossen, so löst es den Farbestoff auf, während die Kügelchen entfärbt werden, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen.

Diese Auflösung des Farbestoffs ist lebhaft roth, und nicht zur Fäulnifs geneigt. Sie bleibt unverändert in der Wärme bis zu einer Temperatur von 190 — 200° F., aber bey höherer Temperatur trübt sie sich, und läfst einen hellbraunen Bodensatz fallen. Wird sie in diesem Zustande auf ein Filter geschüttet, so fliefst das Wasser farbenlos ab. Also zerstört die Hitze nicht allein das Roth, sondern macht auch den färbenden Stoff unauflöslich im Wasser.

Alkohol und Schwefeläther trüben ebenfalls die Auflösung, und wenn diese Mischung filtrirt wird, so erhält man eine farbenlose und durchsichtige Flüssigkeit.

4. Der Stoff, welcher auf dem Filter zurückbleibt, ist unauflöslich im Wasser, im Alkohol und im Schwefeläther, aber in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, wird er zum Theil aufgelöst, und bildet eine braune Flüssigkeit.

Dieser auflösliche Antheil ist ohne Zweifel der durch Hitze umgeänderte färbende Stoff; der unauflösliche Antheil hingegen hat alle Eigenschaften des Eyweifses.

5. Die Säuren wirken auf den färbenden Stoff auf folgende Weise:

Salzsäure auf den färbenden Stoff gegossen, macht einen Theil desselben fast unauflöslich, und giebt ihm eine braune Farbe; ein anderer Antheil wird von der Säure aufgenommen, und bildet damit eine Flüssigkeit, welche bey zurückgeworfenem Lichte dunkel carmoisinroth erscheint, allein wenn sie gegen das Licht gehalten bey durchgeworfenem Lichte betrachtet wird, so hat sie eine grünliche Farbe.

Diese Auflösung bleibt durchsichtig und ihre Farbe bleibt ungeschwächt, auch wenn sie lange dem Lichte ausgesetzt wird, sowohl in Berührung mit der Luft, als aufbewahrt in verschlossenen Gefäfsen. Durch die Siedehitze wird die Farbe ebenfalls nicht zerstört.

Der Galläpfelaufgufs bringt keine Veränderung in der salzsauren Auflösung hervor, auch leidet die Farbe nicht durch kohlensäuerliche Alkalien, selbst wenn sie in beträchtlichem Uebermaafse zugesetzt werden.

Die Auflösung wird braunroth durch Uebersättigung mit ätzendem Kali, aber nicht du[rch]

Natron oder durch Ammoniak: diese, und vorzüglich das letztere, erhöhen vielmehr ihre rothe Farbe.

Wenn sie beträchtlich verdünnt wird durch Wasser, so schwächt sie ihre ursprüngliche Farbe, und das Grün, welches sie sonst nur gegen das Licht gehalten zeigt, tritt deutlicher hervor.

Diese Auflösung zu bereiten, wurde häufig der Blutkuchen, in Stücken zerschnitten, angewandt, und in einer Mischung von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser bey einer Temperatur zwischen 150° bis 200° F. digerirt. Nach 3 oder 4 Stunden wurde die Säure abgegossen und filtrirt. Die klare Auflösung glich in jeder Hinsicht der vorhin beschriebenen, doch hatte sie vor dem Filtriren eine schmutzig braune Farbe.

Ein Theil dieser salzsauren Auflösung wurde im Marienbade bis zur Trockne abgedampft; sie behielt ihre Farbe bis zuletzt, da sie in dem Abdampfgefäſse ein durchsichtiges Häutchen von schmutzigrother Farbe zurückließs. Wieder aufgelöst in Salzsäure, bekam sie ihre vorige Farbe wieder. Die Auflösung in Wasser war mehr braun als roth.

Schwefelsäure mit 9 oder 10 Theilen Wasser verdünnt, bildet ein treffliches Auflösungsmittel für den färbenden Stoff des Bluts. Die Säure kann auch concentrirter angewandt werden, allein in diesem Falle wird die lebhafte Farbe der Auflösung leicht geschwächt; wenn sie aber noch mehr mit Wasser verdünnt ist, so erfolgt die Einwirkung langsam und unsicher. Es ist gleichgültig, ob zu

dieser Auflösung der Bodensatz des färbenden Stoffs oder der Blutkuchen angewandt wird.

Verdünnte Schwefelsäure dem färbenden Stoffe zugesetzt, färbt ihn schwach purpurroth, und wenn keine Hitze angewandt worden, so bleibt die abgegossene und durchs Filter abgesonderte Säure ungefärbt. In der Kälte löst verdünnte Schwefelsäure den färbenden Stoff nicht auf.

Ein Theil geronnenen Bluts, in Stücke zerschnitten, wurde in einen Kolben eingetragen und mit etwa 3 Theilen verdünnter Schwefelsäure in einem Sandbade erwärmt. 12 Stunden lang wurde eine Temperatur unterhalten, welche nicht unter 100° F. war und 212° F. nicht überstieg. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit durch das Filter abgesondert und erschien nun in einer schönen Lilafarbe, welche jedoch nicht sehr satt war, und gegen das Licht gehalten ins Grüne spielte.

Diese Auflösung war nicht ganz so beständig als die salzsaure Auflösung: denn sie veränderte etwas ihre Farbe, als sie einen Monat lang in einem offenen Gefäſse öfters den Sonnenstrålen ausgesetzt wurde.

Wenn sie mit dem zwey- oder dreyfachen Gewichte Wasser verdünnt wurde, so verschwand die Lilafarbe, und die Mischung erschien grünlich

Wenn die schwefelsaure Auflösung der Hitze ausgesetzt wurde, so veränderte sich nach und nach die Farbe, so wie die Säure durch das Abdampfen eingeengt wurde, und nachdem sie auf die Hälfte ihres Gewichts vermindert worden, so verschwand die Lilafarbe.

Auflösungen der reinen und kohlensäuerlichen Alkalien der schwefelsauren Auflösung im Uebermaafs zugesetzt, verwandelten die Farbe derselben in ein Bräunlichroth, aber in geringerer Menge schwächten sie blofs die Farbe.

Salpetersäure zerstört den Farbestoff des Bluts leicht, selbst wenn sie stark verdünnt ist: wenige Tropfen der salzsauren oder schwefelsauren Auflösung zugesetzt, verwandeln allmählig die Farbe in ein helles Braun, und stärkere Mengen bringen dieselbe Veränderung augenblicklich hervor. Auch unter andern Umständen bewirkte die Salpetersäure eine Zersetzung des färbenden Stoffs, so dafs alle Bemühungen, eine rothe Auflösung desselben in dieser Säure zu erhalten, ohne Erfolg blieben.

Essigsäure löst eine beträchtliche Menge des Farbestoffs auf: die Auflösung hat eine dunkel kirschrothe Farbe. Etwas verdünnt oder in Röhren von ohngefähr einem Viertelzoll Durchmesser gegen das Licht gehalten, erscheint sie völlig grün. In ihrem übrigen Verhalten gleicht sie fast ganz der salzsauren Auflösung.

In Oxalsäure aufgelöst, erhält der färbende Stoff eine noch lebhaftere rothe Farbe, als in den vorhin erwähnten Säuren; die Citronsäure wirkt gleich der Essigsäure; die weinsteinsaure Auflösung zieht sich etwas ins Scharlachrothe. An allen diesen Auflösungen zeigt sich das oft erwähnte Grün im vorzüglichen Grade.

6. Die Einwirkung der Alkalien auf das färbende Princip des Bluts ist folgende:

Lösungen von reinem und kohlensäuerlichem Kali nehmen eine beträchtliche Menge des Farbestoffs auf: diese Auflösungen sind im concentrirten Zustande so stark gefärbt, daſs sie undurchsichtig erscheinen, allein verdünnt oder in engen Gefäſsen eingeschlossen, zeigen sie eine hellrothe Farbe.

Im ätzenden und kohlensäuerlichen Natrum aufgelöst, erhält der Farbestoff eine carmoisinrothe Farbe, welche sehr licht ist, so lange die Auflösung nicht verdünnt wird.

Die Auflösung des Farbestoffs im tropfbarflüssigen Ammoniak nähert sich noch mehr dem Scharlachroth, als die vorigen alkalischen Auflösungen.

Wenn diese alkalischen Auflösungen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure übersättigt werden, so bekommen sie eine Farbe, welche beynahe der Farbe oben erwähnter saurer Auflösungen gleich ist.

Salpetersäure in geringen Mengen oder bis zur Sättigung den alkalischen Auflösungen zugesetzt, erhöht die Farbe der drey Mischungen; aber wenn die Säure nur ein wenig vorwaltet, so entsteht ein Pommeranzengelb, welches bald in ein lichtes Gelb übergeht.

Die alkalischen Auflösungen können fast bis zur Trockne abgedampft werden, ohne daſs sie ihre rothe Farbe verlieren; bey der Abdampfung der Ammoniakauflösung entweicht das Alkali, und eine röthlichbraune Auflösung des Färbestoffs im Wasser bleibt zurück.

Nachdem in obigen Versuchen das färbende Princip des Bluts für sich untersucht worden, bemühete ich mich zu erforschen, in wiefern dieser Stoff, gleich andern Farbestoffen, fähig sey, Verbindungen einzugehen. Die Versuche darüber folgen hier in der Reihe, nach welcher sie angestellt wurden.

1. Reine Alaunerde wurde der eingeengten Auflösung des Farbestoffs im Wasser zugesetzt, und die Mischung nach vier und zwanzig Stunden, während welcher Zeit sie häufig umgeschüttelt worden, auf ein Filter gegossen, und der Rückstand mit heifsem destillirten Wasser ausgesüfst. Die filtrirte Auflösung hatte viel von ihrer ursprünglichen Farbe verloren, und die Alaunerde hatte eine rothe Farbe angenommen. Getrocknet bey einem Wärmegrade von etwa 80° F. erhielt die Alaunerde eine braune Farbe.

2. Zwey Hundert Gran Alaun wurden aufgelöst in vier Unzen der Auflösung des Farbestoffs, so wie diese bey den vorigen Versuchen angewandt worden. Die Farbe der Mischung war lebhaft roth. Flüssiges Ammoniak wurde zugesetzt, der Niederschlag gesammelt, und sorgfältig getrocknet: dieser war schmutzig roth, und einige Tage dem Lichte ausgesetzt, erhielt er eine braune Farbe.

Aus diesen und andern Versuchen, deren weitere Anführung hier unnöthig ist, scheint sich zu ergeben, dafs die Alaunerde mit dem Farbestoff des Bluts kein standhaftes Roth darstellen kann; es wurden defshalb Versuche mit dem Zinnoxyde angestellt.

3. Funfzig Gran krystallisirtes salzsaures Zinn wurden aufgelöst in vier Unzen der Auflösung des Farbestoffs: diese nahm sogleich eine Purpurfarbe an, und verwandelte sich nachher in Braun. Sie wurde mit dem Doppelten ihres Gewichts Wasser verdünnt und in einem verschlossenen Gefäſse zur Seite gestellt. Nach drey Tagen fand sich am Boden des Gefäſses eine kleine Menge hellrothen Pulvers, welches eine Verbindung des Farbestoffs mit dem Zinnoxyde war. Ein Theil desselben, mehrere Wochen im Wasser aufbewahrt, behielt seine Farbe unverändert; als es aber getrocknet und der Luft ausgesetzt wurde, so verlor es seine glänzende Färbung, und nahm ein unangenehmes roth an.

Zu einer gleichen Mischung von salzsaurem Zinn mit einer Auflösung des Farbestoffs wurde Kalilösung bis zur Zersetzung des Zinnsalzes zugesetzt. Der erhaltene Niederschlag, getrocknet an der Luft, hatte eine unangenehme röthe Farbe, aber veränderte sich nicht weiter, obgleich derselbe drey Wochen der vereinten Einwirkung des Lichts und der Luft ausgesetzt war.

4. Da das saure weinsteinsaure Kali die Farbe des Bluts erhöht, so wurde ein Versuch angestellt, durch eine Mischung dieses Salzes und des Zinnoxyds mit dem Blute das Verfahren der Scharlachfärberey vermittelst Cochenille nachzuahmen: allein obgleich die Mischung ein lebhaftes Roth hervorbrachte, so verschwand dieſs doch wieder bey dem Trocknen in mäſsiger Wärme, und glich dann jenen vorhin erwähnten Verbindungen.

Dieser Versuch wurde auf mannichfaltige Weise abgeändert, und dabey das Zinnsalz als ein Beizmittel für Wolle, Leinewand u. s. w. angewandt, allein der Glanz der Farbe war nie dauernd.

5. Da ich gefunden hatte, daſs ein Galläpfelaufguſs und eine Abkochung der Eichenrinde die Farbe des Bluts nicht schwächt; so glaubte ich, daſs der Gerbstoff hier als ein Beizmittel dienen könne, wie dieser auch wirklich von den Färbern angewandt wird, solchen rothen Farben Festigkeit zu geben. Ich tauchte daher ein Stück Zitz in eine Abkochung von Eichenrinde, und zog es nachher durch eine Auflösung des Färbestoffs: es bekam eine eben so schmutzige rothe Farbe, als entstand, wenn kein Beizmittel angewandt worden war; wenn aber dieser Versuch mit einer kalischen Auflösung des Farbestoffs angestellt wurde, so entstand eine rothe Farbe, die dem gewöhnlichen Krapp gleicht, und die, so weit ich mich überzeugt habe, dauernd ist.

6. Der Farbestoff des Bluts wurde in einer Auflösung von saurem essigsauren Bleyoxyd vertheilt: die Mischung war lebhaft roth; eine freywillige Veränderung derselben fand nicht Statt, und bey dem Zusetzen eines Alkali entstand ein weiſser Niederschlag, während die Flüssigkeit ihre vorige Farbe behielt. Aus diesen und andern Versuchen, welche dahin abzweckten, das Bleyoxyd mit dem färbenden Stoffe des Bluts zu verbinden, scheint hervorzugehen, daſs zwischen diesen beiden Körpern keine Anziehung Statt findet.

7. Das wirksamsten Beizmittel für den Farbestoff des Bluts sind die Quecksilberauflösungen, vorzüglich das salpetersaure Quecksilberoxyd und der ätzende Sublimat.

Zehn Gran salpetersaures Quecksilberoxyd (in der Wärme bereitet und das rothe Oxyd enthaltend) wurden in 2 Unzen einer Auflösung des färbenden Stoffs aufgelöst. Nach einigen Stunden setzte sich eine dunkelrothe Masse ab, welche aus einer Verbindung des Quecksilberoxyds mit dem Farbestoff und einem geringen Antheile geronnenen Eyweifses bestand. Die Flüssigkeit hatte ihre rothe Farbe fast ganz verloren.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul (schwarzes Oxyd enthaltend) bringt fast dieselbe Wirkung hervor; doch ist die Mischung heller roth gefärbt.

Aetzender Sublimat der Auflösung des färbenden Stoffs zugesetzt, färbt sie augenblicklich lebhaft roth, und es entsteht eine leichte Trübung durch ausgeschiedenes Eyweifs. Wenn dieses sogleich durch ein Filter abgesondert wird, so setzt sich in der Flüssigkeit allmählig ein dunkelrother oder purpurfarbner unauflöslicher Niederschlag ab. Von neuem filtrirt, wird die Flüssigkeit farbenlos und der Farbestoff bleibt in Verhindung mit dem Quecksilberoxydul auf dem Filter gänzlich zurück.

Wenn Stücke wollenen Zeuges mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilber oder ätzenden Sublimat benetzt und darauf in eine Auflösung des Farbestoffs des Bluts getaucht werden, so erhalten sie eine vollkommen dauernde rothe Farbe,

welche bey dem Waschen mit Seife nicht verändert wird. Mit Hülfe derselben Beizmittel kann auch Zitz oder Leinewand in einer ammoniakalischen Auflösung des Farbestoffs gefärbt werden.

Es ist ein sehr befriedigender Erfolg dieser Versuche, daſs der färbende Stoff aus den Auflösungen gänzlich ausgeschieden und die Flüssigkeit vollständig entfärbt wird.

6. *Bemerkungen über die angestellten Versuche.*

Aus den Versuchen, welche in dem ersten Abschnitte dieser Abhandlung angeführt sind, erhellet, daſs die Schwefelsäure den geronnenen Antheil des Chylus auf dieselbe Weise verändert, wie *Hatchett* dieſs bey der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf das geronnene Eyweiſs bemerkt hat; doch kann der letzte Körper vermittelst Schwefelsäure nicht in Gallerte verwandelt werden, weſshalb derselbe in dieser Hinsicht mehr dem käsigen Antheile der Milch, als dem geronnenen Chylus gleicht. Sowohl dieses, als als auch die Bemerkung, daſs der geronnene Antheil des Chylus sich leichter in verdünnten als in concentrirten Säuren auflöst, deutet auf eine groſse Aehnlichkeit dieser beiden Körper.

Der süſse Geschmack des Chylus führt zu dem Gedanken, daſs derselbe Zucker enthalte: allein die Anwesenheit desselben ist durch unmittelbare Versuche noch nicht vollkommen erwiesen.

Die Versuche über das Nicht-Daseyn der Gallerte in dem Blutwasser können für entscheidend gehalten werden: sie zeigen, daſs dieser reichliche und

vorzügliche Grundstoff thierischer Körper nicht unmittelbar aus dem Blute, worin man ihn als schon gebildet angegeben hat, ausgeschieden wird, sondern dafs derselbe ein Product der Secretion ist.

Der Eisengehalt, welchen man bey der Einäscherung verschiedener Arten der thierischen Kohle bemerkt, ist weit unbeträchtlicher, als man ihn erwarten sollte, und die Versuche des ersten Abschnitts dieser Abhandlung zeigen, dafs derselbe nicht reichlicher vorhanden ist in dem färbenden Stoffe des Bluts, als in den übrigen thierischen Körpern, und dafs dieselben Spuren von Eisen sich ebenfalls vorfinden in dem Chylus, welcher weifs ist, in dem farbenlosen Blutwasser und in dem ausgewaschenen Blutkuchen oder in dem reinen Faserstoffe. Die Vermuthungen, welche in dem Eingange dieser Abhandlung aufgestellt worden, sind durch diese Thatsachen streng erwiesen, und stimmen mit der vom Dr. *Wells* über die Beschaffenheit des färbenden Stoffs im Blute gegebenen Ansicht vollkommen überein.

Dafs der färbende Stoff des Bluts durchaus unabhängig ist vom Eisen, geht aus seinem allgemeinen chemischen Verhalten deutlich hervor; und es ist wahrscheinlich, dafs diese Erfahrungen für die Färberey einst nützlicher seyn werden, als man bis jetzt glauben mag, indem weder die Alkalien noch die Säuren (mit Ausnahme der Salpetersäure) diese Farbe zerstören können. Die Leichtigkeit, mit welcher die Flecken aus den Zeugen weggeschafft werden können, sobald kein Beizmittel angewandt worden, scheint diesen Farbestoff vorzüg-

lich für die Zitzdruckereyen brauchbar zu machen. Die Versuche sind nicht hinlänglich ausgedehnt, noch genug vervielfältigt, um entscheiden zu können, ob die Anwendung dieses Farbestoffs von Vortheil für die Gewerbe seyn könne: sie würden von dem Hauptgegenstande dieser Untersuchung ab- und in ein zu weites Feld geführt haben; allein der Gegenstand ist von Wichtigkeit. Es ist merkwürdig, dafs die Armenier das Blut in Verbindung mit Krapp bey ihren feinsten und dauerhaftesten rothen Farbebrühen anwenden, und dafs es auch für einen nothwendigen Zusatz gehalten wird, die Dauer der Farbe zu sichern.

Schon die Thatsache, dafs eine Beymischung von Eisen die Färberröthe in grau und schwarz umsetzt, kann die Nichtanwesenheit dieses Metalls in dem färbenden Stoffe des Bluts erweisen.

Während dieser Untersuchungen erhielt ich eine kleine Quantität von Monatflüssigkeit, welche von einer am *prolapsus uteri* leidenden Frau herrührte und folglich ohne Beymischung anderer Absonderungen war. Diese Flüssigkeit glich vollkommen einer concentrirten Auflösung des Farbestoffs im Blutwasser und gab eine treffliche Gelegenheit, die Thatsachen zu bestätigen, welche vorhin angeführt worden.

Ich konnte nicht die geringste Spur von Eisen endecken, welches wahrscheinlich, wenn gleich in sehr geringer Menge, eben sowohl in dieser Flüssigkeit als in den vorhin untersuchten gegenwärtig ist: bey der grofsen Menge des färbenden Stoffs

in dieser Flüssigkeit hätte eine verhältnifsmäfsig grofse Menge Eisen sich zeigen müssen, wenn irgend ein Zusammenhang zwischen Eisen und dem färbenden Stoffe Statt haben sollte.

Es ist oben bemerkt worden, dafs die künstlichen Auflösungen des färbenden Stoffs gegen das Licht gehalten, grün erscheinen: diefs wurde sehr deutlich auch an diesem monatlichen Ausflusse beobachtet *).

Ich hoffe, dafs die Resultate der gegebenen Versuche dem Physiologen willkommen seyn werden. Sie erleichtern die Erklärung der schnellen Wiedererzeugung des Bluts nach sehr starken Verblutungen, welche nach der Annahme, dafs das Eisen den Farbestoff im Blute bildet, unbegreiflich ist, und können vielleicht zur Erläuterung mehrerer andern räthselhaften Erscheinungen dienen, welche mit dem Athmen zusammenhängen. Es ist wohl nicht unwahrscheinlich, dafs die Bildung des färbenden Stoffs im Blute mit der Ausscheidung eines Antheils Kohle und Wasserstoff in Verbindung steht, und dafs die verschiedene Färbung des Bluts von einer solchen Abänderung eines thierischen Stoffs abhängt, und nicht, wie Einige angenommen haben, von den verschiedenen Graden der Oxydation des Eisens, das man in dem Blute finden will.

*) Es ist merkwürdig, dafs in dieser Flüssigkeit keine Kügelchen entdeckt werden konnten: denn wenn auch schon eine leichte Fäulnifs eingetreten war, so konnten doch die im Blute beobachteten Kügelchen hier bey so geringer Zersetzung noch nicht zerstört worden seyn.

Ueber einen krystallisirten Hydrothionschwefelkalk

von

Dr. J. A. BUCHNER in München.

(Aus einem Briefe an den Herausgeber.)

Im vorigen Sommer entdeckte ich zufällig einen *krystallisirten* Hydrothionschwefelkalk. Ich hatte nämlich zu einem gewissen Zwecke in einer Entbindungsflasche gewöhnlichen (aus 1 Theil Schwefel und 2 Th. ätzendem Kalk durchs Glühen bereiteten) Schwefelkalk mit Essigsäure übergossen, und als die Gasentwickelung nachliefs, die Flasche verstopft, an das Fenster des Laboratoriums gestellt. Im Gedränge von Arbeiten blieb die Entbindungsflasche einige Wochen lang den Sonnenstrahlen ausgesetzt stehen. Als ich sie nach einiger Zeit wieder

zur Hand nahm, fand ich, daſs sich aus der gelben Flüssigkeit einige kleine Krystalle abgeschieden hatten, die auf und zwischen dem weiſsen Bodensatze zerstreut lagen. Ich leerte daher den Inhalt der Flasche in eine Schale aus, und sammelte die Krystalle. Ich muſs bemerken, daſs die Flüssigkeit nicht mehr wie frisch bereitetes Schwefelwasserstoffgas, sondern vielmehr wie faule Kochzwiebeln roch. Die Krystalle, nachdem sie gut abgewaschen und getrocknet waren, verloren diesen unangenehmen Geruch nur langsam, und verbreiteten ihn selbst dann, als sie völlig geruchlos zu seyn schienen, wieder, wenn sie zerrieben wurden.

Die goniometrische Bestimmung der Krystalle verdanke ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. *Bernhardi* zu Erfurt.

Die Krystalle stellen zugeschärfte sechsseitige Prismen vor, für deren Grundform (Fig. 1.) man ein Rectanguläroctaeder annehmen kann, in welchem die Kante B, die Kante F, und die gerade Linie, die von O nach O gezogen werden kann, in dem Verhältnisse von $1 : \sqrt{3} : \sqrt{6}$ stehen.

Fig. 1.

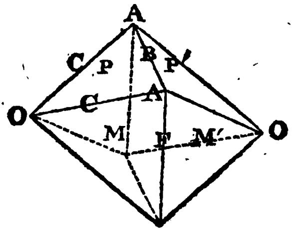
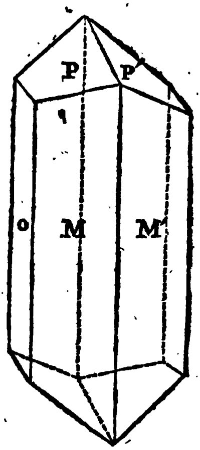


Fig. 2.



Bey dieſer Vorausſetzung muſs die Form, in welcher sich die Krystalle (Fig. 2.) darstellen, mit

$$P\ M\ {}_1\overset{1}{\underset{1}{O}}{}_1$$

$$P\ M\ \ o$$

bezeichnet werden. Der Einfallswinkel von

P	auf	P'	beträgt dann	109° 28' 16''
P	—	o	— —	125° 15' 6''
M	—	M'	— —	135° 35' 4''
M	—	o	— —	112° 12' 28''

Die Flächen o sind mehrentheils etwas in die Quer gestreift.

Uebrigens bleibt bey der Kleinheit der Krystalle allerdings einiger Zweifel, ob diese Bestimmungen der Wahrheit vollkommen gemäſs sind. Die Unvollkommenheit der Flächen P lieſs nicht einmal

mit Sicherheit ausmitteln, ob die Kante B auf die Kante F unter einem rechten Winkel einfalle.

Diese Krystalle besitzen eine hyacynthrothe Farbe und sind durchscheinend. Beym Zerreiben geben sie ein gelbes Pulver, und entwickeln den bereits oben bemerkten eigenthümlichen Geruch. Auf der Zunge erregen sie einen schwefelleberartigen Geschmack.

Im Wasser sind sie schwer auflöslich, denn ein Theil derselben erfordert zu seiner vollkommenen Auflösung ungefähr 400 Theile Wasser von mittlerer Temperatur. Die Auflösung ist gelb gefärbt, klar. Vom kochenden Wasser scheinen sie zersetzt zu werden, denn es bildet sich ein weifser Niederschlag, welcher sowohl in einer grofsen Menge Wasser, als auch in Salzsäure auflöslich ist, mithin ätzender Kalk seyn mag.

Im Alkohol scheinen die Krystalle unauflöslich zu seyn.

Die wäfsrige Auflösung der Krystalle färbt den blauen Veilchensaft grün, das Curcumepapier braun, und das rothe Lakmuspapier blau.

Die Salpetersäure entwickelt daraus Schwefelwasserstoffgas, und schlägt Schwefel mit schmutzig weifser Farbe nieder.

Das kleesaure Kali bildet damit einen häufigen Niederschlag von kleesaurem Kalk.

Wenn die zerriebenen Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure übergossen werden, so entwickeln sie mit Aufbrausen Schwefelwasserstoffgas, ohne dafs ein Geruch nach schwefeliger Säure bemerkbar wird.

Wenn man die Krystalle einige Zeit lang der atmosphärischen Luft aussetzt, dann werden sie trübe, und blafs. In diesem Zustande mit Schwefelsäure übergossen, entwickeln sie nur noch eine geringe Menge Schwefelwasserstoffgas, dagegen aber den stechenden Geruch der schwefeligen Säure.

Diese Erscheinungen, glaube ich, beweisen hinreichend, dafs die erwähnten Krystalle zusammengesetzt seyen, aus Schwefelwasserstoff, Schwefel und Kalk, ich nenne sie daher Hydrothionschwefelkalk. Da ich nur 5 Gran sammeln konnte, so war es mir unmöglich, sie stöchiometrisch zu bestimmen. Aus den Niederschlägen, welche dieser Hydrothionschwefelkalk mit verschiedenen Metallauflösungen hervorbringt, möchte ich schliefsen, dafs sich derselbe von dem gewöhnlichen (durchs Glühen bereiteten) Schwefelkalk besonders durch seinen Schwefelwasserstoffgehalt unterscheide. Die Niederschläge sind durchaus dunkler gefärbt, als diejenigen, welche von einer Auflösung des gewöhnlichen Schwefelkalks bewirkt werden, jedoch sind sie wieder heller als die durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten. Als ich in eine Auflösung des gewöhnlichen Schwefelkalks in destillirtem Wasser nur eine geringe Menge Schwefelwasserstoffgas strömen liefs, dann brachte diese Flüssigkeit in den Metallauflösungen Niederschläge hervor, die von jenen, welche der krystallisirte Hydrothionschwefelkalk bewirkt hatte, kaum verschieden waren.

Ich bin noch immer durch andere Arbeiten abgehalten, die Versuche fortzusetzen, welche ich

über die Bildung, und über die Bestandtheile der Krystalle anstellen möchte. Inzwischen habe ich diese Krystalle (freilich nur in sehr geringer Menge) auch durch einen absichtlich angestellten Versuch dargestellt; als ich nämlich etwas gewöhnlichen (durchs Glühen bereiteten) Schwefelkalk mit verdünnter Salzsäure übergoſs, und die Masse nach dem ersten Aufbrausen und Umrütteln in eine Flasche verschloſs und mehrere Wochen lang ruhig stehen lieſs, da legten sich an die Wände des Glases kleine röthlichgefärbte Krystalle an, welche von den oben beschriebenen nicht verschieden sind.

Nachschrift vom Prof. Döbereiner.

Wenn man bey Bereitung des antimonhaltigen Schwefelkalks, ein Präparat, welches in der Pharmacie unter dem Namen *Calcia sulphurato-stibiata* bekannt ist, statt gebrannten Kalk, den auf pyrochemischem Wege dargestellten Schwefelkalk, welcher den Goldschwefel total und ohne Zersetzung auflöset, anwendet und die Verbindung in der kleinsten Menge Wassers aufgelöst ruhig stehen läſst; so krystallisirt dieselbe ebenfalls und bildet durchsichtige, dunkelbernsteinfarbene Krystalle, welche an der Luft verwittern, und auf Zusatz gewässerter Säuren Goldschwefel ausgeben. Die Krystallisirbarkeit jenes Präparats habe ich bereits vor 4 Jahren

beobachtet und in meinen Elementen der pharmaceutischen Chemie §. 533. angezeigt.

Der oben vom Herrn Dr. *Buchner* beschriebene krystallisirte Hydrothionschwefelkalk muſs nach stöchiometrischem Calcul zusammengesetzt seyn aus

Hydrothionsäure	16
Schwefel	15
Kalk	27,5

oder, wenn es erlaubt ist, eine Verbindung von 2 Verhältnissen Schwefel mit 1 Verhältniſs Hydrogen, als hydrothionige Säure anzusehen, aus

hydrothioniger Säure	31
Kalk	27,5

Ich habe gefunden, daſs die Alkalien sich auf pyrochemischem Wege mit 2 Verhältniſsen Schwefel verbinden, und Verbindungen bilden, welche von Wasser in hydrothionigsaure Alkalien verwandelt werden. (S. meine Elemente d. pharmac. Chem. §. 281).

Beylagen

zur

Erläuterung verschiedener in Berzelius Abhandlung: Untersuchung einiger in der Nähe von Fahlun gefundenen Fossilien vorkommenden Gegenstände.

(Fortsetzung der Abhandlung Bd. XVI. S. 241 — 279.)

1. *Untersuchung der Zusammensetzung des Gadolinits, von J. Berzelius.*

Sowohl bey Ytterby, als bey Finbo und Broddbo kommen Gadolinite vor, die vor dem Löthrohr einige Verschiedenheit zeigen. Alle haben jedoch eine gemeinsame Eigenschaft, die ich noch in keinem mineralogischen Handbuch angeführt sah, und worauf mich Dr. *Wollaston* in London zu allererst aufmerksam machte. Wenn ein Stück Gadolinit langsam vor dem Löthrohr, bis zur anfangenden Glühung, erhitzt wird, so daſs das ganze Stück wo möglich an allen Stellen gleich stark erwärmt wird, so kommt es bey einer gewissen Temperatur schnell ins Glühen, wie wenn die Masse Feuer finge, und dieses Glühen breitet sich desto schneller über die Masse aus, je gleichförmiger man den Gadolinit erhitzt hat. Am schönsten wird dieses, wenn man gröſsere Stücke Gadolinits in einem offenen Platin-

tiegel zwischen Kohlen erhitzt; das Feuerphänomen stellt sich dann mehr gleichförmig auf einmal über die ganze Masse verbreitet ein, und wird dadurch um so viel glänzender. Nachdem diess vorbey ist, findet man, dass die schwarze Farbe des Fossils in eine grünliche hellgraue sich verwandelt hat, ähnlich der Farbe des nicht gebrannten Steinpulvers; und während das nicht gebrannte Fossil vor dem Brennen von Königswasser unter Entwicklung von Wärme in Zeit von wenigen Minuten aufgelöst wird, so kann es nun nicht mehr davon aufgelöst werden, als wenn man das geschlämmte Pulver mit der Säure kocht, was mehrere Tage fortgesetzt werden muss, und dennoch zu keiner vollständigen Zersetzung führt. Ich nahm gröblichte und einigermassen gleichgrosse Stücke von demselben Gadolinit von Broddbo, wovon die eine Hälfte in einem Platintiegel gebrannt war, und beide wurden hierauf in Königswasser gelegt, das aus demselben Gefäss genommen wurde, und neben einander auf den Ofen gestellt. Der nicht gebrannte Gadolinit war in Zeit von 12 Stunden in lose, weisse, gallertartige Klumpen von Kieselerde verwandelt; der gebrannte lag noch nach 2 Monaten unverändert da. Die Säure hatte jedoch, wie ich fand, etwas Eisen und Yttererde ausgezogen. — Die Verglimmung des Gadolinits ist daher von ganz gleicher Natur mit der Feuererscheinung, welche bey mehreren metallischen Stibiaten sich zeigt *) die nach

*) S. dieses Journal Bd. VI. S. 169.

der Verglimmung eine bleichere Farbe bekommen, oder weiſs werden, und hartnäckig, wo nicht ganz und gar, der zersetzenden Wirkung concentrirter Säuren widerstehen.

Die Feuererscheinung zeigt sich bey dem Gadolinit von Ytterby auf zwey verschiedene Arten; entweder braust das Fossil auf, wie Borax oder essigsaurer Kalk, und die Verglimmung ist schwächer und erscheint bloſs dicht an der von der Flamme des Löthrohrs am meisten erhitzten Stelle, oder auch der Stein behält seine Form bey, und die Feuererscheinung verbreitet sich eilig über seine ganze Masse, welche davon etwas aufschwillt und hie und da einen Sprung bekommt. Man kann schon nach dem Aussehen im voraus bestimmen, welches von beiden sich ereignen wird. Der Gadolinit, welcher am stärksten verglimmt, und seine Form nicht verliert, hat einen muschlichten, glasartigen Bruch, und ähnelt dem Obsidian, während derjenige, welcher sich aufbläht und schwächer verglimmt, einen kleinsplittrigen, weniger glasartigen Bruch hat, und in Vergleichung mit dem vorhergehenden weniger homogen aussieht aber, öfter als er, Spuren einer krystallinischen Form zeigt. Diese Verschiedenheit in den äuſsern Verhältnissen giebt natürlicherweise eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieser beiden Gadolinitarten zu erkennen. Ich habe keine Gelegenheit gehabt, einige Versuche darüber anzustellen, aber ich habe, schon lange Zeit vorher, gefunden, daſs ein Stück von dem Gadolinit, der zuerst gefunden wurde, welches ich von dem Entdecker dieses Fossils, dem

Herrn Obrist-Lieutenant und Ritter *Arrhenius* erhalten habe, und welches völlig Obsidian ähnlich ist, und ohne Veränderung seiner Form verglimmte, keine merkbare Spur Beryllerde enthielt, die, wie bekannt ist, *Ekeberg* als einen Bestandtheil des Gadolinits aufgefunden hat.

Dieselbe Verschiedenheit in dem Phänomen der Verglimmung zeigt sich bey den Gadoliniten von Broddbo und Finbo. Einige verglimmen lebhaft und ohne Veränderung ihrer Form, andere hinwiederum blähen sich nach allen Richtungen auf, und verglimmen schwächer, und so schwach, daſs es sich leicht der Aufmerksamkeit entzieht. Man kann es ihnen jedoch nicht so genau an ihrem Aeuſseren ansehen, welcher Fall eintreffen werde.

Bey Untersuchung der Gadolinite von letztgenannter Stelle fand ich in ihnen einen neuen Bestandtheil, den man zuvor nicht als dem Gadolinit zugehörig angegeben hat, nämlich Ceriumoxyd. Daſs die, welche vor mir Gadolinite analysirt haben, diesen Bestandtheil nicht aufgefunden haben, darüber darf man sich um so viel weniger wundern, da das Ceroxydul der Yttererde in allen seinen chemischen Verhältnissen so nahe kommt, daſs man schwerlich eine Veranlassung finden kann, seine Gegenwart zu vermuthen. Ich wurde durch den Umstand veranlaſst, ihn darin zu suchen, daſs die Yttererde, die ich, weil sie im verschlossenen Gefäſs hartnäckig die letzten Antheile an Kohlensäure zurückhält, vor dem Abwiegen bey der Analyse im halboffenen Tiegel stark gebrannt hatte, eine Rostfarbe dadurch annahm. Da ich anfangs glaubte, daſs

dieses von irgend einen Versehen bey Anwendung des bernsteinsauren Ammoniaks zur Abscheidung des Eisenoxyds herrühren könnte, so löste ich die geglühte Erde in concentrirter Salpetersäure auf, welche damit eine tief pommeranzengelbe Flüssigkeit bildete, deren Farbe durch Verdünnung der Auflösung verschwand, und die auch in ihrem neutralsten Zustande von bernsteinsaurem Ammoniak nicht gefällt wurde. Ich warf dann ein Stück schwefelsaures Kali in die Auflösung, und liefs sie 12 Stunden stehen, wo ich dann fand, dafs sich ein sehr reichliches lichtgelbes Pulver abgesetzt hatte, das ich als das Doppelsalz von schwefelsaurem Ceroxyd und schwefelsaurem Kali erkannte, und woraus das Ceroxyd durch caustisches Kali getrennt wurde. Da dieses Doppelsalz im Wasser nicht unauflöslich ist, und mir daher zur Analyse nicht anwendbar schien, so versuchte ich andere Mittel, die Erde vom Ceroxyd zu trennen. Wir haben zuvor gesehen, dafs das kohlensaure Ammoniak auch die Ceroxyde auflöst; ich glaubte, andere kohlensaure Alkalien könnten blofs das Ceroxyd mit Zurücklassung der Yttererde aufnehmen; aber beide wurden davon aufgenommen, und es war hier derselbe Fall, wie mit dem Ammoniak, dafs das aufgelöste weniger und das unaufgelöste mehr Ceroxyd enthielt; zu analytischem Behuf aber war diese Methode unanwendbar. Ich versuchte hierauf, ein Neutralsalz zu finden, welches das eine fällte, das andere zurückbehielte, aber beide verhalten sich so sehr auf gleiche Art, und stimmen selbst in Particularitäten miteinander überein, wie z. B. dar-

dafs beider Verbindung mit Weinsteinsäure in Alkali auflöslich ist. Die Blutlauge, die Kali zur Basis hat, fällt wohl im ersten Augenblick blofs das Cerium, nachher aber auch die Ytterde, bis beide ausgefällt sind. Die kleesaure Yttererde ist in Säuren auflöslicher, als das kleesaure Ceroxydul, aber in dem unaufgelösten bleibt noch viele Yttererde zurück.

Nach sehr lange fruchtlos angestellten Versuchen blieb es mir endlich als die letzte Zuflucht übrig, die Auflöslichkeit des 3fachen Salzes (aus Schwefelsäure, Ceroxydul oder Oxyd und Kali) in Wasser zu bestimmen, und dadurch den in einer Auflösung rückständigen Hinterhalt an Ceroxyd zu berechnen. Dabey fand ich, dafs das 3fache Ceroxydul- oder Ceroxydsalz in reinem Wasser wohl auflöslich ist, dafs es aber aus diser Auflösung wieder niederfällt, wenn schwefelsaures Kali zugesetzt wird, so dafs, wenn die Flüssigkeit mit dem lezteren gesättigt ist, sie nur noch so wenig Cerium zurückhält, dafs sie kaum durch Alkali getrübt wird. Ich fand weiter, dafs das Doppelsalz aus Schwefelsäure, Yttererde und Kali zwar durch Zusatz von schwefelsaurem Kali schwerer löslich wird, dafs aber doch ein grofser Theil davon in der Flüssigkeit zurückgehalten wird, und dafs man es aufgelöst erhalten kann, wenn vor dem Zusatz des schwefelsauren Kalis die Auflösung hinlänglich verdünnt wird. Ebenso fand ich, dafs wenn man zu einer neutralen Auflösung der Yttererde, gemengt mit einem von den Ceroxyden, schwefelsaures Kali setzt (in gröfseren Krystallen, um nachher das überflüssige herausnehmen zu kön-

nen) und das Gemenge in der Kälte stehen läſst, sich blos das Doppelsalz von Cerium absetzt; wendet man aber Wärme an, so fällt mit dem Cersalz eine Portion Yttererde-Salz nieder, und während des Abkühlens schieſst ein sehr groſser Theil davon an, so daſs es beynahe aussieht, als bildete sich das Yttererde-Doppelsalz nicht eher, als bey einer erhöhten Temperatur.

Die beste Methode, Cerium in der Yttererde zu entdecken, ist, wie ich gefunden habe, die, daſs man die im offenen Gefäſs streng geglühte Erde in starker Salpetersäure auflöst; bildet sie damit eine rothe oder gelbrothe Auflösung, so enthält sie Ceriumoxyd, dessen Anwesenheit noch sicherer entdeckt wird, wenn man die Flüssigkeit mit doppelt so viel Wasser verdünnt, und ein kleines Stück schwefelsaures Kali hineinlegt; nach einiger Zeit findet man dann einen Niederschlag von einer weiſsen oder lichtgelben Farbe, welcher das Doppeloxydul- oder Oxydsalz ist.

Die Art, die mich am nächsten zum Ziel führte, Cerium von Yttererde zu trennen, so daſs ich bey der Analyse wenigstens ein Annäherungsresultat erhalten konnte, war: die geglühte mit Ceriumoxyd gemengte Yttererde, deren Gewicht in diesem Zustand genau bestimmt seyn muſs, in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung zur Neutralität abzudampfen, sie in 100 oder 150 Mahl so viel Wasser, als das Gewicht der Yttererde beträgt, aufzulösen, und in die Auflösung Krystalle von schwefelsaurem Kali zu legen. Diese lösen sich zuerst, ohne daſs sich ein

Niederschlag zeigte, auf, aber nachher beginnt die Auflösung sich zu trüben; nach 12 Stunden wurde das klare abgegossen, und in einem besondern Gefäfs noch 12 Stunden mit einer neuen Portion schwefelsauren Kalis stehen gelassen, im Fall sie nicht völlig ausgefällt sollte gewesen seyn. Die Flüssigkeit wird nun von dem Niederschlag durch Filtriren getrennt und der Niederschlag auf dem Filtrum mit einer geringen Menge einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali gewaschen. Die durchs Filtrum gegangene Flüssigkeit enthält nun Yttererde, und auf dem Filtrum blieb das Cerium mit Kali und Schwefelsäure zurück. Das Filtrum wird mit kochendem Wasser übergossen, welches das Cersalz auflöst, und die Auflösung wird durch caustisches Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird aufs Filtrum genommen, wohl ausgewaschen, geglüht und gewogen. Er ist nicht reines Ceroxyd, sondern enthält noch Schwefelsäure, deren Menge bestimmt und abgezogen werden mufs. Dieses geschieht am besten, wenn man das geglühte Oxyd in kochender Salzsäure auflöst, die Auflösung hierauf mit salzsaurem Baryt fällt, wornach man den Gehalt an Schwefelsäure berechnet. Löst man es vor dem Glühen in Salzsäure auf, und fällt die Schwefelsäure, so erhält man ein fehlerhaftes Resultat, indem dann mit dem Ceroxyd ein kleiner Antheil überschüssig zugesetzter Baryterde niederfällt. Ich versuchte auch, um diesen Umweg zu vermeiden, die Auflösung des Doppelsalzes mit kleesaurem Ammoniak zu fällen, dann ist aber der Niederschlag ein Doppelsalz von Kleesäure, Kali

und Ceroxyd oder Oxydul, und reagirt nach Verbrennung der Kleesäure stark alkalisch.

Die Auflösung der Yttererde die durchs Filtrum gegangen ist, wird durch caustisches Ammoniak gefällt, die Erde wohl ausgewaschen, getrocknet, streng im offenen Feuer geglüht, und gewogen. Sie wird dabey entweder gelblicht von Ceroxyd, das die vorhergehende Methode nicht zu trennen vermochte, und das sich auch durch andere Methoden äufserst schwierig vollkommen entfernen läfst, oder, wenn das Fossil Manganhaltig ist, schwarzbraun. Durch Auflösung in starker Salpetersäure wird dieses letztgenannte unauflöslich, und hält dann gewöhnlich auch den Hinterhalt an Ceroxyd bey sich zurück. Die erhaltene Auflösung wird auf Schwefelsäure mit salzsaurem Baryt geprüft, weil sie beynahe immer einen Antheil davon enthält, der mit Yttererde in Form eines basischen Salzes gefällt war, und vor dem man nicht immer sicher seyn kann, dafs man ihn durch die Heftigkeit und lange Dauer des Glühens völlig entfernt habe, und welcher macht, dafs eine Yttererde, die sonst beym Brennen gelblicht werden würde, sich schneeweifs erhält.

Nach diesen Vorerinnerungen komme ich nun zur Analyse der bey Finbo und Broddbo gefundenen Gadolinite.

1) *Gadolinit von Finbo.* Eines von den gröfsern Stücken die hier gefunden wurden, diente zur Analyse; es war jedoch von keiner so derben und gleichförmigen Masse, dafs nicht möglicherweise ein klein

wenig eingesprengter Quarz, alles Bemühens ohngeachtet, ihn wegzuschaffen, hätte daran sitzen bleiben können. Alle zur Analyse angewandte Stücke hatten jedoch an dem Stein ein Continuum gebildet. Durchs Glühen verlor er genau 0,6 Procent an seinem Gewicht.

a) 3,333 Gramme pulverisirten nicht geglühten Gadolinits wurden in Königswasser aufgelöst. Die Auflösung wurde durch ein gewogenes Filtrum filtrirt, und liefs die Kieselerde unaufgelöst zurück, die nach dem Glühen schneeweifs war, und 0,833 wog.

b) Die Auflösung wurde mit caustischem Ammoniak neutralisirt und mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt; der Niederschlag, gewaschen und in offenem Feuer zu rothem Eisenoxyd verbrannt, wog 0,3837; in Salzsäure aufgelöst, blieb Kieselerde zurück, welche geglüht, 0,027 wog, so dafs der Gehalt an Eisenoxyd eigentlich nicht mehr als 0,38 betrug, oder 11,43 Procent. Die Kieselerde dagegen beträgt 0,833 + 0,027 = 0,86 oder 25,8 Procent.

c) Die rückständige Auflösung gab, durch caustisches Ammoniak gefällt, einen weifsen Niederschlag, der, in offenem Feuer gebrannt, schwach ziegelroth wurde, und 2,07 Gr. wog. Die zurückbleibende Auflösung, mit kleesaurem Ammoniak gemengt, gab noch einen Niederschlag, der, gebrannt, sich wie Yttererde mit vielem Cerium verhielt; er wog 0,03 Gramm, so dafs der ganze Gehalt an Cerium haltiger Yttererde 2,1 Gr. beträgt.

d) Letzte gab auf die oben angegebene Art behandelt, nach Abzug der Schwefelsäure von den Nie-

derschlägen 0,5973 Ceriumoxyd, nebst 1,5 Gr. Yttererde, so daſs mithin der Finbo-Gadolinit gegeben hat:

Kieselerde	25,80	Oder	Kieselerde	25,80
Yttererde	45,00		Yttererde	45,00
Ceroxyd	17,92		Ceroxydul	16,69
Eisenoxyd	11,43		Eisenoxydul	10,26
			Glühungsverlust	0,60
	100,15			98,35

Hier wurde also, des bey Analysen unvermeidlichen Verlustes ohngeachtet, ein Zuschuſs an Gewicht von 0,15 Proc. erhalten, der, zusammen mit dem Verlust, der durchs Glühen entsteht, 0,75 Proc. ausmacht; dieser Zuschuſs an Gewicht muſs daher rühren, daſs die Metalloxyde, welche bey der Analyse in ihren höchsten Oxydations-Graden gewogen werden, sich in dem Fossil bloſs unter der Form von Oxydulen befinden. 17, 92 Th. Ceroxyd enthalten 3, 7 Th. Sauerstoff, wovon $\frac{1}{3}$ = 1, 23 durch Oxydation während des Verlaufs der Analyse hinzugekommen seyn muſs; und 11, 43 Theile Eisenoxyd enthalten 3, 5 Theile Sauerstoff, wovon 1, 17 durch die Analyse hinzugekommen seyn muſs, im Fall das Eisen im Gadolinit bloſs als Oxydum ferrosum vorhanden war. Dieses ist jedoch nicht der Fall; denn wenn man das Gadolinitpulver mit Salzsäure übergieſst, so erhält man keine schwach grünlichte, beynahe farbenlose Auflösung, wie man sie erhält, wenn Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas von Salzsäure aufgelöst wird, sondern eine dunkelgelbe, so wie eine saure Auflösung von Eisen in Salzsäure

wird, nachdem sie einige Zeit der Luft ausgesetzt war. Obgleich daher alle Umstände darthun, daſs das Eisen im Gadolinit seinem gröſsten Theil nach Oxydum ferrosum ist, so hat jedoch ein Theil dieses letzteren bey der ersten Bildung des Steins Gelegenheit gefunden, sich zum Oxydum ferroso-ferricum zu oxydiren, weſswegen der Ueberschuſs an Gewicht, der durch die weitere Oxydirung des Eisenoxyduls entstehen muſs, nicht genau bestimmt werden kann; in jedem Fall scheint der Verlust bey dem Versuch sich auf 1 $\frac{2}{3}$ Procent belaufen zu haben.

2) *Gadolinit von Broddbo*. Die Analyse wurde auf dieselbe Art wie bey dem vorhergehenden angestellt. Durchs Glühen verlor er 0,6 an seinem Gewicht; in Königswasser aufgelöst, gab er bey einem Versuch 25, 35, bey einem andern Versuch 22, 81, und bey einem dritten 24, 16 Kieselerde; in diesen Versuchen wurde, in derselben Ordnung, erhalten 11, 8, 15, 96 und 12, 63 Proc. rothes Eisenoxyd, nebst 62, 61, und 64, 13 Proc. des Gemenges von Yttererde und Ceroxyd. Die beiden ersten Analysen hatten mithin 0, 85 und 0,23 Proc. Verlust gegeben,*) während dagegen die letzte, die angestellt

*) Ein groſser Theil dieses Verlustes rührt ohnstreitig daher, daſs der aus Yttererde und Ceroxyd bestehende Niederschlag die zur Ausfällung des Eisens im Ueberfluſs zugesetzte Bernsteinsäure enthielt, im offenen Tiegel gebrannt wurde, und eine weiſse Erde gab, in der ich noch nicht die Gegenwart des Ceriums ahndete, und welche das Letztere bloſs als Oxydul enthielt.

wurde, nachdem durch die vorhergehenden alle Umstände ins Licht gesetzt waren, welcher zu einer der Wahrheit einigermaſsen nahe kommenden Annäherung erfordert wurden, und die daher mit gröſster Genauigkeit angestellt wurden, einen Zuschuſs an Gewicht von 0, 92 Proc. ergab.

Die relative Quantität von Yttererde und Ceroxyd in den beiden ersten Analysen wurde nicht bestimmt, weil die ganze Menge durch fruchtlose Versuche, beide Stoffe von einander zu trennen, aufging; bey dem letzten Versuche wurden 18, 2 Proc. Ceroxyd nebst 45, 93 Proc. Yttererde erhalten, so daſs die Zusammensetzung der Finbo- und Broddbo-Gadolinite einander sehr nahe kommt. 100 Theile Broddbo Gadolinit haben bey dem letzten Versuch gegeben:

Kieselerde	24, 16	Oder	Kieselerde	24, 16
Yttererde	45, 93		Yttererde	45, 93
Ceroxyd	18, 20		Ceroxydul	16, 90
Eisenoxyd	12, 63		Eisenoxydul	11, 34
	100, 92.		Glühungsverlust	0, 60
				98, 93.

Und der Unserschied scheint bloſs in einer geringen Einmengung von Quarz bey dem Stück Finbo-Gadolinit zu bestehen, das zur Analyse angewendet wurde, und wovon ich kein so reines Stück mehr hatte, daſs ich es durch eine wiederholte Analyse hätte auſser allen Zweifel setzen können. Ich muſs noch bemerken, daſs ich bey diesen Gadoliniten Spuren von Manganoxyd gefunden habe.

Was die chemische Constitution des Gadolinits betrifft, so läſst sich diese nicht so leicht mit Sich-

heit ausmachen. Vergleichen wir den Sauerstoffgehalt der gefundenen Bestandtheile, so enthalten 100 Theile Ceroxyd 20,7 Sauerstoff, was auf 18,2 Theile 3,767 macht, die 2,51 Theilen Sauerstoff im Oxydul entsprechen. Der Sauerstoff des Eisenoxyds ist 3,877, und zeigt 2,585 Sauerstoff in dem entsprechenden Eisenoxydul an. Der Sauerstoff beider Oxydule ist also so nahe wie möglich gleich.

Der Sauerstoff der Yttererde beträgt dagegen, wie wir weiter unten sehen werden, 20 Proc. 45,93 Theile Yttererde enthalten daher 9,186 Theile Sauerstoff, welches ungefähr das vierfache der Menge ist, die sich im Ceroxydul findet, weil 2,51 × 4 = 10,04. 24,16 Theile Kieselerde enthalten dagegen genau 12 Theile Sauerstoff, welches mit geringer Abweichung gleich ist den Sauerstoff-Mengen, die sich in der Yttererde und den Oxydulen zusammengenommen finden. Wenn daher bey künftigen Analysen der Gadolinite die relative Mengen dieser Oxydule sich unveränderlich finden, so hat man allen Grund, zu glauben, daſs sie dem Gadolinit chemisch angehören, und nicht zufällig seyen, und da die Affinitäten derselben schwächer sind als die der Yttererde, so muſsten sie mit einer Portion Kieselerde verbunden seyn, welche halb so viel Sauerstoff enthält, als das Metalloxydul, indeſs die Yttererde mit der Kieselerde in einem solchen Verhältniſs verbunden ist, daſs beide gleiche Sauerstoffmengen enthalten.

Ist diese Voraussetzung richtig, so bestehen die hier untersuchten Gadolinite aus einer Partikel Subsilicias ferrosus, einer Partikel Subsilicias cerosus, Partikeln Silicias yttricus, und ihre Zusam-

mensetzung läfst sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$F^2 S + ce^2 S + 8 YS.$$

Vergleicht man das Resultat dieser Analysen mit dem, welches sowohl *Ekeberg* als *Klaproth* und *Vauquelin* von dem Gadolinit von Ytterby, und *Klaproth* von dem Gadolinit von Bornholm, erhielten, so findet man deutlich, dafs alle diese eine und dieselbe chemische Substanz sind. Was das Cerium im Ytterby Gadolinit betrifft, so habe ich es daraus auf dieselbe Art dargestellt, wie aus den vorhergehenden, und ich habe es auch aus der Yttererde erhalten, die sich unter Ekeberg's hinterlassenen Präparaten mit der Aufschrift „reine Yttererde" vorfanden. — Die Yttererde, die ich zu dem Versuch benutzte, den Sauerstoffgehalt der Yttererde zu bestimmen, der in meiner Abhandlung über die Ursache der bestimmten Proportionen angeführt ist, wurde bey den Versuchen, die ich nun damit anstellte, sehr ceriumhaltig befunden, ob ich gleich bey meinen früheren Versuchen keines Umstandes gewahr wurde, der mir hätte Veranlassung geben können, Cerium darin zu suchen.

Da der Stoff, den man zeither Yttererde genannt hat, aufser seiner Verbindung mit Ceriumoxydul nicht gekannt war, so sollte man erwarten können, dafs der Theil der bisher für Yttererde gehaltenen Masse, welcher nicht Ceroxydul war, völlig eigenthümliche und von denen der gemengten Masse abweichende Eigenschaften haben würde. So verhält es sich jedoch damit nicht. Das Ceroxydul kommt, wie ich erwähnt habe, seinen chemischen Eigenschaften

so sehr mit der reinen Yttererde überein, daſs es, ohne sein Vermögen, eine höhere Oxydationsstufe anzunehmen, vielleicht nie hätte bestimmt von der Yttererde unterschieden werden können. Daher kommt es, daſs die Beschreibungen, die wir früher von der Yttererde erhielten, einige wenige Umstände ausgenommen, richtig sind. *Ekeberg* fand, daſs die Yttererde nie so rein erhalten werden könnte, daſs sie nicht beym Brennen etwas dunkler wurde; und er bemerkte, daſs sie mit Salzsäure übergossen und in einer bedeckten Flasche stehen gelassen, eine gelblichte Auflösung gab, und daſs sich ein Geruch nach oxydirter Salzsäure entwickelte; er schrieb dieses der Gegenwart des Manganoxyds zu, welches sich auch im Ytterby - Gadolinit findet. *Klaproth* und *Vauquelin* beschreiben die Yttererde als weiſs. Dieses läſst sich schwer anders erklären, als dadurch, daſs sie sie nie im offenen Gefäſs brannten; denn so weit meine Erfahrung geht, ist es sehr schwierig, selbst nachdem man von der Gegenwart des Ceroxyduls unterrichtet ist, die Yttererde so rein zu erhalten, daſs sie nicht beym Brennen im offenen Feuer gelblicht wird. Es ist noch ein anderer Umstand möglich, nämlich der, daſs die Yttererde, welche *Klaproth* und *Vauquelin* für rein ansahen, aus ihrer Auflösung in Schwefelsäure durch Ammoniak gefällt war, wobey man immer ein basisch schwefelsaures Salz erhält, das auch mit dem ganzen Gehalt an Ceroxydul sich bey gelindem Brennen farbenlos erhält. — Ohngeachtet ich so viele Zeit auf den widerspenstigsten Versuch gewendet habe, eine Me- [illegible] aufzufinden, eine absolut ceriumfreye Ytter-

erde zu erhalten, so kann ich doch keine ganz sichere Methode hiezu angeben. Folgende Methoden führten noch am nächsten zum Ziele.

Nachdem die Auflösung von Ytterde und Ceroxydul durch schwefelsaures Kali kalt ausgefällt war, wurde sie mit caustischem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen, worauf er wieder in Salzsäure oder Salpetersäure aufgelöst wurde. Die Auflösung wurde mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, das in so groſser Menge zugesetzt wurde, daſs ein groſser Theil des Niederschlags sich wieder auflöste. Hiebey gehen sehr groſse Mengen kohlensauren Ammoniaks auf. Die Auflösung wurde filtrirt, und das Alkali in einer Retorte abdestillirt. Das unaufgelöste ist merklich cerhaltig, das aufgelöste dagegen, das sich durch die Verjagung des Alkalis fällte, bekommt beym Brennen gewöhnlich bloſs einen höchst unbedeutenden Stich ins Gelbe; es wurde wieder in Säure aufgelöst, und mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, so daſs sich das meiste auflöste, worauf das Alkali von der filtrirten Auflösung abdestillirt wurde. Die nun erhaltene Erde pflegt sehr weiſs zu seyn; ich habe sie jedoch nur ein einziges Mal vollkommen schneeweiſs erhalten, wobey ich mich durch Auflösung in Salzsäure und Zusetzen von Barytsalz überzeugte, daſs sie keine Schwefelsäure enthielt. — Eine andere minder kostspielige Methode, bey der man sich aber leicht betrügen kann, ist folgende: man löst die durch schwefelsaures Kali gereinigte Erde in verdünnter Schwefelsäure auf, und fällt ½ oder ⅔ des aufgelösten mit kohlensaurem Ammoniak,

worauf das Gemeng 12 bis 24 Stunden in kochender Digestion erhalten wird. Die Kohlensäure geht weg, und es bildet sich basisch schwefelsaure Yttererde, während das Ceroxydul mit einem andern Antheil Yttererde in der Auflösung zurückbleibt und ein neutrales Doppelsalz bildet. Das basische unauflösliche Salz, aufs Filtrum genommen, ist halb durchsichtig und wird nach dem Brennen weiſs. Wird es in einem bis zu $\frac{3}{4}$ bedeckten Tiegel einer sehr heftigen und lange andaurenden Hitze ausgesetzt, so kann man den gröſsten Theil der Schwefelsäure wegbrennen, aber die zurückbleibende Erde wird dann nicht mehr so völlig weiſs, zum Zeichen, daſs noch etwas Cerium sie begleiten müsse. In diesem Zustand löst sie sich in Salpetersäure, ohne sie zu färben, auf.

Eine noch andere Methode ist die, den durch saures kleesaures Kali in einer Yttererde-Auflösung hervorgebrachten Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure zu behandeln, die bloſs die kleesaure Yttererde auflöst, und hernach aus der Auflösung die Yttererde durch caustisches Ammoniak zu fällen.

In diesem Zustande ist die Erde weiſs, und erhält keine Färbung durch fortgesetztes Brennen in offener Luft. Wird sie gelblicht, so ist dieses eine Anzeige, daſs sie noch Cerium enthält, ob ich gleich Ursache habe zu glauben, daſs eine höchst unbedeutende Menge von Ceroxyd der Yttererde einen sehr bedeutenden Stich ins Gelbe giebt, wenn übrigens die Mischung frey von andern fremden Stoffen ist.

Die Yttererde, die so frey von Cerium ist, daſs sie beym Brennen nicht merkbar gelb wird, giebt

mit Schwefelsäure ein, wenigstens in den Quantitäten, in denen ich es hatte, farbenloses Salz, dessen Form ich fast mit *Ekeberg's* Angabe übereinstimmend fand. Je mehr dagegen die Erde beym Brennen gelb wird, desto gefärbter wird das Salz, woraus ich schliefse, dafs die amethystrothe Farbe, welche man bey der schwefelsauren Yttererde gefunden hat, so wie bey dem schwefelsauren Ceroxydul, von einer geringen Menge *Oxydum ceroso-cericum* herrührt, das mit Schwefelsäure verbunden im Salze enthalten ist, wie die Amethystfarbe des schwefelsauren Manganoxyduls, deren Indensität oft varirt, nicht dem Oxydulsalz angehört, sondern einer Portion *Sulphas manganoso-manganicus*, das darin enthalten ist; Krystalle, die aus einer mit geschwefeltem Wasserstoffgas angeschwängerten Auflösung anschiefsen, sind ungefärbt.

Um den Sauerstoffgehalt der Yttererde näher zu bestimmen, untersuchte ich die Zusammensetzung der schwefelsauren Yttererde. 100 Th. bis zum gelinden Glühen erhitzter schwefelsaurer Yttererde, gaben in 2 verschiedenen Versuchen 145,4 und 148,66 Theile schwefelsauren Baryt, welche 49,87 bis 50 Th. Schwefelsäure entsprechen, so dafs 100 Th. Schwefelsäure von 100 bis 100,5 Th. Yttererde gesättigt werden; hieraus folgt, dafs die Yttererde 19,88 bis 19,96 Proc. Sauerstoff enthält, welches ich in den Berechnungen genau zu 20 angenommen habe.

2. *Untersuchung der bis jetzt bekannten Fluosilicate, oder der zur Gattung des Topases gerechneten Fossilien; von J. Berzelius.*

Man kennt die Verschiedenheit der Resultate, welche die Chemiker bey den Analysen der Topase erhielten. Die Ursache hievon scheint darin zu liegen, dafs man auf verschiedenen Wegen nicht gleich vollkommen den Flufssäure-Gehalt des Steins abgeschieden hat, und durch das Entweichen derselben mit Kieselerde den Gehalt des Steins an diese letzteren vermindert und an der ersteren vermehrt, erhielt. Bisweilen scheint es auch sich ereignet zu haben, dafs ein Theil flufssaure Alaunerde sich während der Analyse mit der Kieselerde niederschlug, wodurch der Gehalt der letzteren auf Kosten der beiden ersteren zu grofs ausfiel.

Man scheint vermuthet zu haben, dafs die untersuchten Topasarten, der Verschiedenheit der Resultate der Analyse zufolge, verschieden zusammengesetzt seyen, obgleich *Hauy's* vortreffliche Versuche über die Identität ihrer Krystallform zu erkennen geben, dafs sie als eine und dieselbe chemische Substanz dürften betrachtet werden müssen. Nachdem es bestimmt entschieden war, dafs die Topase aus Verbindungen bestehen, welche Flufssäure, Kieselerde und Alaunerde enthalten, so fing man an, alle Fossilien, worin sich diese fanden, ohne Rücksicht auf die Quantitätsverhältnisse zu nehmen, zum Topas zählen zu wollen; so entdeckte z. B. *Bucholz*, dafs der von *Werner* für eine Beryllart gehaltene schörlartige Beryll, der nachher

den Namen Stangenstein erhielt, aus Flussäure, Kieselerde und Alaunerde besteht, kraft dessen er sogleich zum Topas gestellt wurde, obgleich er übrigens weder Härte noch geometrische Charaktere mit diesem gemein hat, woraus daher folgen mußste, daſs er auch nicht die Bestandtheile in denselben gegenseitigen Verhältnissen enthalten kann, wie der Topas, und folglich auch nicht dieselbe chemische Substanz seyn kann.

Inzwischen waren mehrere von der sowohl mit dem Topas als Stangenstein angestellten Analysen so sehr von dem richtigen Verhältniſs entfernt, daſs bisweilen Analysen von Topas und Stangenstein besser mit einander übereinstimmten, als 2 Analysen, die mit demselben Topas angestellt wurden. Ein Beyspiel von dem ersteren giebt *Bucholz's* Analyse des Stangensteins und *Vauquelin's* Analyse des siberischen Topases; ein Beyspiel von dem letzteren *Klaproth's* und *Vauquelin's* Analysen des sächsischen Topases.

Um den Leser in den Stand zu setzen, diese verschiedenen analytischen Resultate mit einem Blick zu übersehen, will ich sie hier anführen.

Analysen des sächsichen Topases.

	Klaproth.	*Vauquelin.*
Alaunerde	59	49
Kieselerde	35	29
Fluſssäure	5	20

Analysen des brasilianischen Topases.

	Klapr.	*Vauquel.*	*Vauquel.*
Alaunerde	47,5	47	50
Kieselerde	44,5	28	29
Fluſssäure	7	17	19

Analyse des Pyrophysaliths und siberischen Topases.

	Hisinger u. Berzelius.	*Vauquel.*
Alaunerde	53,25.	48.
Kieselerde	32,88.	30.
Flufssäure u. Verlust	13,87.	18.

Analysen des Stangensteins.

	Bucholz.	*Vauquel.*	*Klapr.*
Alaunerde	48.	52,0.	49,5.
Kieselerde	34.	36,8.	43,0.
Flüfssäure	17.	5,8.	4,0.

Um über die wahre Zusammensetzung dieser Fossilien zur Gewifsheit zu gelangen, wurde erfordert, eine Methode auszufinden, die Flufssäure von der Alaunerde und Kieselerde vollkommen zu scheiden. Ich habe zu diesem Behuf mehrere Mittel versucht, und bin, wie diefs gewöhnlich der Fall zu seyn pflegt, erst am Ende auf die einfachste und leichteste verfallen.

Ich versuchte zuerst, das fein geschlämmte Topaspulver mit Boraxsäure zu schmelzen, in der Hoffnung, die Flufssäure werde von der Boraxsäure ausgetrieben werden, und damit als flufs-boraxtaures Gas entweichen; aber auf diese Art wurde das Steinpulver nur einem sehr geringen Theil nach zersetzt, und das Zersetzte war sehr schwer aufzufzulösen. Hierauf schmelzte ich ein gegebenes Gewicht Topaspulver mit pulverisirtem Glas von saurem phosphorsauren Kalk zusammen, in der Hoffnung, die Flufssäure werde in der Form von kieselflufssaurem Gas entweichen; aber auch hier-

durch blieb das Steinpulver seinem gröſsten Theil nach unzersetzt.

Folgende Methode wurde nach mehreren erneuten Versuchen als die den Zweck am besten erreichende befunden: geschlämmtes Topaspulver, im Feuersteinmörser gerieben, wurde im Platintiegel mit dem 4fachen seines Gewichts verwitterten basisch kohlensauren Natrons eine Stunde lang in vollkommener Rothglühhitze gebrannt. Die Masse war nicht zum Schmelzen gekommen, hatte sich aber stark zusammengezogen. Sie wurde aus dem Tiegel genommen und wohl mit Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr im geringsten alkalisch war, wobey sie zu einem lockeren weiſsen Pulver zerfiel. Die abgegossene klare Flüssigkeit, welche nur fluſssaures Natrum, mit etwas Kiesel- und Alaunerde, die von einem Theil durchs Brennen caustisch gewordenen Natrons aufgelöst wurden, gemengt enthielt, wurde mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, worauf die Auflösung filtrirt, und das überschüssige Ammoniak an einem lauen Orte langsam verdunstet wurde, wobey sich bisweilen etwas mehr Erde noch absetzte.

Das im Wasser unaufgelöste, so wie das durch Ammoniak gefällte, wurde auf dasselbe Filtrum genommen, und sehr wohl gewaschen, woraus es in verdünnter Salzsäure aufgelöst wurde, die es nach einiger Zeit, ohne den geringsten Rückstand von etwas unaufgelöstem zu hinterlassen, und ohne davon gefärbt zu werden, auflöste. Die Flüssigkeit wurde zur Gelatina abgedampft, und die Ge-

latina bey gelinder Wärme eingetrocknet, bis alle überflüssige Säure und Wasser verjagt waren. Die trockene Masse wurde mit Salzsäure befeuchtet und eine halbe Stunde stehen gelassen, worauf sie mit Wasser übergossen und 24 Stunden stehen gelassen wurde, und dann die unaufgelöste Kieselerde aufs Filtrum genommen. Die aus der salzsauren Auflösung durch Ammoniak gefällte Alaunerde wurde getrocknet, geglüht und gewogen; bey Wiederauflösung in Salzsäure hinterliefs sie keine Kieselerde, wie dieses sonst immer der Fall ist, wenn die gelatinirte Masse nicht vollkommen eingetrocknet wurde.

Die flufssäurehaltige Flüssigkeit wurde in einem Gefäfs von Silber abgedampft, bis sie zu einem für die Fortsetzung der Untersuchung sich schickenden geringeren Volumen gebracht war, worauf sie mit Salzsäure gesättigt, und hierauf lose bedeckt auf einem + 30° warmen Stubenofen 24 Stunden zur Verdunstung des kohlensauren Gases stehen gelassen wurde, die Flüssigkeit wurde dann schnell aufgekocht, und hierauf mit caustischem Ammoniak, das etwas im Ueberschufs zugesetzt wurde, neutralisirt, in eine Flasche gegossen, wo sie mit einer Auflösung von salzsaurem Kalk versetzt wurde, worauf die Flasche sogleich zugepfropft, und stehen gelassen wurde, um sich zu klären. Das Klare wurde abgegossen, und frisch gekochtes Wasser zugesetzt, die Masse wiederum stehen gelassen um sich zu klären, hierauf der gefällte flufssaure Kalk aufs Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die geglühte Masse wurde hierauf

mit etwas verdünnter Salzsäure begossen, um zu sehen, ob nicht etwas zufällig beygemengter kohlensaurer Kalk das Resultat trüglich machen konnte, und da sich kein Aufbrausen zeigte, wurde das Resultat als zulässig angesehen.

Was die Quantität der Flufssäure im flufssauren Kalk betrifft, so haben wir bis jetzt keine genauere Bestimmung derselben, als die von *Davy*. Er fand, dafs 100 Theile auserlesener reiner, krystallisirter Flufsspath von Derbyshire 175, 2 Theile Gyps lieferten; nun enthalten 100 Theile Gyps, 41, 486 Theile Kalkerde, 175, 2 Theile enthalten daher 72,683 Theile Kalkerde, so dafs der Flufssäure Gehalt auf 100 Theile Flufsspath 27, 317 Theile wird, kraft dessen die Sättigungscapacität der Flufssäure 75, 88 seyn mufs, d. h. die Basis, welche 100 Theile Flufssäure sättigt, mufs diese Quantität Sauerstoff enthalten. Den Untersuchungen über die Zusammensetzung der Verbindung der Flufssäure mit Kieselerde, und der Verbindung derselben mit Ammoniakgas nach, welche *John Davy* anstellte, müssen 100 Theile Flufssäure zugleich 159 Theile Kieselerde und 84, 33 Theile Ammoniak sättigen, deren Sauerstoff, den Sauerstoff in diesem Alkali zu 46, 88 Proc. angenommen 39, 466 Theile beträgt, die sich wiederum in der Flufssäure verdoppelt finden müssen, deren Sättigungscapacität dann 79, 93 wird, und in Folge dessen 100 Theile Flufssäure 284 Theile Kalkerde sättigen müssen, und der Flufsspath aus 74 Theilen Kalkerde und 26 Theilen Flufssäure bestehen. — Erinnert man sich hiebey zugleich, dafs *Davy* bey seiner Analyse, ehe die Gewichtsvermehrung

Maximum erreicht hatte, 8 verschiedene Male den gebildeten Gyps herausnehmen und pulverisiren, ihn dann wieder in den Tiegel legen und mit mehr Schwefelsäure erhitzen mufste, so verwundert man sich nicht, wenn dabey ein Verlust entstand, abgesehen davon, dafs *Davy's* Versuch bis auf einen gewissen Grad unrichtig ausfallen konnte durch die dem Flufsspath in kaum bemerkbarer Quantität beygemengte Kieselerde, die wie das Eisenoxyd sich mechanisch beynahe in alle Fossilien einschleicht.

Um zu einem entscheidenden Resultat zu gelangen, beschlofs ich, die Zusammensetzung des künstlichen Flufsspaths zu untersuchen, fand aber bey seiner Bereitung die Schwierigkeit vollkommen so grofs, ihn von Kieselerde absolut frey zu erhalten, als aus dem Mineralreich einen solchen sich zu verschaffen, und dafs man in jedem Fall bey dem künstlichen Flufsspath von seiner Reinheit von Kieselerde nicht mehr vergewissert seyn kann, als bey dem natürlichen. Ich wählte daher eine reine, farbenlose, durchscheinende, aber nicht völlig durchsichtige Flufsspathart von Norberg, schlämmte das Pulver davon, brachte ein bestimmtes Gewicht des geglühten Pulvers in einen Platintiegel, kittete auf den Tiegel mit einem Lutum von dickem Bernsteinfirnifs und Alaunerde, die aus Alaun gefällt war, einen Deckel von feinem Silber, der mit einer Ableitungsröhre versehen war, wodurch das ganze in eine Retorte verwandelt wurde, aus welcher, durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, die Flufssäure in ein Gefäfs von Silber überdestillirte, welches eine Auflösung von Borax enthielt. Nach been-

digter Destillation der Säure fand sich die Flüssigkeit in der Vorlage durch Kieselerde getrübt, deren Menge während des Eintrocknens der Flüssigkeit noch etwas sich vermehrte, und die aufs Filtrum gebracht, gewaschen und geglüht auf 6 Gramm Flusspath 0, 09 Gramm betrug.

Sechs andere Gramme von demselben Flusspathpulver wurden in einem gewogenen Platintiegel, unter beständigem Umrühren mit einem Platinspatel, mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Nach einer Digestion von 24 Stunden wurde die überflüssige Säure abgeraucht, und die Masse durch Glühen getrocknet. Sie war nun jedoch nicht mehr weiſs, sondern rostroth, von einer ziemlich bedeutenden Menge Eisenoxyd, das sie, vermuthlich in Verbindung mit Fluſssäure, enthielt. Die Masse wog 9,98 Gramme, und konnte nicht durch eine neue Behandlung mit Schwefelsäure zu weiterer Vermehrung ihres Gewichts, als von 0,005 Gr. gebracht werden. Sie wurde nun kochend durch kohlensaures Natron zersetzt, die Flüssigkeit abgegossen, worauf der kohlensaure Kalk mit Salzsäure ausgezogen wurde, und der noch rückständige unzersetzte Gyps mittelst einer wiederholten Digestion mit Wasser, wonach unzersetzter Fluſsspath zurückblieb, der geglüht 0, 455 Gr. wog. Legt man zu diesen die 0, 09 Gr. Kieselerde und zieht das Ganze von der gefundenen Quantität Gyps ab, und von der angewandten Menge Fluſsspath, so erhält man 5, 455 Gr. Fluſsspath, welche 9, 435 Gr. Gyps gegeben haben, oder 100 Theile Fluſsspath hatten nur 173 The-

Gyps gegeben, d. h. 71, 77 Theile Kalkerde gegen 28, 23 Theile Flufssäure. Die Ursache dieser Abweichung mufs in dem Eisengehalt des angewandten Flufsspaths gesucht werden, das während des Verjagens der überflüssigen Schwefelsäure seine Säure verlor, und dadurch machte, dafs die Quantität der erhaltenen schwefelsauren Salze zu gering ausfiel. Keiner der Flufsspathe, die ich für jetzt zu untersuchen Gelegenheit hatte, war eisenfrey, und ich konnte daher nicht bis jetzt auf eigene Versuche einige Berechnungen von der Zusammensetzung flufssäurehaltiger Mineralien bauen. Ich will daher hier, als der Wahrheit am nächsten kommend, das Resultat annehmen, welches aus *John Davy's* Analyse des kieselflufssauren Gases folgt, zumal da es zuvor gemachten Berechnungen zum Grund gelegt wurde, und besser als die directe Analyse des Flufsspaths, sowohl mit der Analyse des Yttrocerits, als mit den Analysen des Topases, die ich nun anführen werde, übereinstimmt.

Ich habe auf die angeführte Art den Pyrophysalith, den klaren farbenlosen sächsischen Topas und den gelben brasilianischen Topas analysirt. Die Versuche mit ihnen wurden 2, 3 bis 4 Mal wiederholt, weil ich mich vergewissern mufste, dafs die Gleichheit der Resultate, die ich von allen erhielt, nicht Folge eines Zufalls war, sondern wirklich in der Identität ihrer Zusammensetzung begründet war. Die ersten Versuche wurden mit 4 Gramm. geschlämmten Pulvers von jedem angestellt; da aber die grofse Menge Alaunerde, welche diese Fossilien enthalten, bey der Analyse zu voluminös wird, als

dafs sie mit völliger Sicherheit ausgewaschen werden könnte, so wandte ich zu den Versuchen, deren Gewichte in dem Folgenden angegeben sind, nicht mehr, als 1 Gramm von dem geglühten Pulver an.

Der *brasilianische Topas* gab Kieselerde 34,01 Proc., Alaunerde 58,38 Proc., flufssauren Kalk 29,39 Proc., welche 7,79 Proc. Flufssäure entsprechen.

Der *sächsische Topas* gab Kieselerde 34,24 Pr., Alaunerde 57,45 Proc., flufssauren Kalk 29,8 Proc. = 7,75 Proc. Flufssäure.

Der *Pyrophysalith* gab Kieselerde 34,36 Proc., Alaunerde 57,74 Proc., nebst flufssauren Kalk 29,9 Proc. = 7,77 Proc. Flufssäure. Man erhält daher folgendes Schema:

	Alaunerde.	Kieselerde.	Flufssäure.	Summa.
Brasil. Topas	58,38	34,01	7,79	100,18
Sächs. Topas	57,45	34,24	7,75	99,44
Pyrophysal.	57,74	34,36	7,77	99,87

Die Abweichungen zwischen diesen Analysen gehören zu denen, welche sich für jetzt wohl schwerlich dürften vermeiden lassen, und fielen sogar zum Theil bey verschiedenen Versuchen, welche ich bey demselben Topas mit gröfseren Quantitäten anstellte, etwas gröfser aus.

Vergleichen wir die numerären Resultate mit den Formeln, welche ich in meinem Versuch eines rein wissenschaftlichen Princips für die Mineralogie p. 67. angeführt habe, so finden wir, dafs sie so nahe als möglich mit der Formel A-

Fl. + 3 AS, übereinstimmen, welche in 100 Theilen giebt:

Alaunerde	58,55
Kieselerde	34,27
Flufssäure	7,18.

In diesen Versuchen fiel die Quantität der Alaunerde zu gering, und die der Flufssäure beynahe um eben soviel zu grofs aus. Diefs kann auf mehreren Umständen beruhen: 1) darauf dafs die Grundlage für die Berechnung der Formel etwas fehlerhaft ist, zumal da die gefundenen analytischen Resultate, auf die sie sich stützt, gewifs noch nicht vollkommen genau seyn können; 2) kann eine Portion Alaunerde in der flufssäurehaltigen Flüssigkeit zurückgeblieben seyn, und sich mit dem Flufsspath gefällt haben, wodurch sein Gewicht vergröfsert wurde; und 3) kann Kieselerde theils von dem Feuersteinmörser, theils mechanisch dem Topas beygemengt, mit der Flufssäure in der alkalischen Flüssigkeit zurückgeblieben, und als Kalksilicat zugleich mit dem flufssaurem Kalk niedergefallen seyn, wobey das Gewicht des letzteren zu grofs, und das der Alaunerde zu gering dadurch ausfiel, dafs das zur Analyse angewendete Pulver Kieselerde enthielt, welche nicht der Zusammensetzung des Topases angehörte, und dafs mithin die angewendeten 100 Theile etwas weniger als 100 Theile reinen Topas enthielten. Diese letztere Vermuthung sehe ich als die wahrscheinlichste von allen an; und ob es gleich nicht möglich war, das Gewicht genau zu bestimmen, das die Topase während des Reibens mit Wasser im Feuersteinmörser gewannen, so gaben es doch Annäherungs-

versuche zu ungefähr einem Procent an, wiewohl es bisweilen darüber, bisweilen darunter war *).

Gay-Lussac und *Thenard* geben an, daſs fluſssaures Natrum durch Einkochen sich leicht von der Kieselerde scheidet; ich habe dieses richtig gefunden, zugleich aber auch erfahren, bey den Versuchen, die ich anstellte, um eine gröſsere Menge künstlichen fluſssauren Kalk zu bereiten, daſs dieses Salz hartnäckig eine geringe Portion Kieselerde zurückhält, die nicht eher sich entfernt, als bis es mit einer Portion Borax, der zuvor dem gröſsten Theil nach mit Essig oder Salzsäure neutralisirt ward, gemischt wird, wobey einige wenige gelatinöse Klümpchen sich während des Abdunstens absetzen. War nun dasselbe in den zuvor angeführten analytischen Versuchen der Fall, so sind die Abweichungen von der Formel leicht erklärlich. In jedem Falle findet man, wenn man die erhaltenen Resultate mit den durch Rechnung gefundenen möglichen Verbindungen der fluſssauren Alaunerde mit Alaunerdesilicat vergleicht, daſs die Sprünge zu jeder andern Formel zu groſs sind, als daſs sie durch einen Beobachtungsfehler bey einer auch mit geringerer Sorgfalt als die oben angeführten, angestellten Analyse könnten hervorgebracht werden.

Ich glaube daher, daſs man bey gehöriger Erwägung aller hieher gehörenden Umstände mit ziemlicher Sicherheit annehmen kann,

*) Dieses wurde durch das Abwägen des Mörsers vor und nach der Bereitung einer gegebenen Menge geschl[illegible]ten Pulvers bestimmt.

1) daſs die drey untersuchten Topasarten dieselbe chemische Substanz sind, bloſs in Farbe, Durchsichtigkeit und kleinen Nebenumständen der Form variirend; und

2) daſs der Topas aus einer Partikel *Subfluas aluminicus* verbunden mit 3 Partikeln *Silicias aluminicus* besteht, sein Ausdruck mithin ist A^2 Fl + 3 A S.

Bey weiterem Nachdenken findet man auch, daſs ein so hartes Fossil wie der Topas schwerlich neutrale fluſssaure Alaunerde sollte enthalten können, und daſs der Topas in einem solchen Fall nicht härter als andere Fossilien seyn sollte, die dasselbe Alaunerde-Silicat enthalten, wie der Topas, z. B. Nepheline. Dadurch, daſs die fluſssaure Alaunerde basisch ist, sieht man den Grund dieser gröſseren Härte ein, weil Ueberschuſs von Alaunerde allen krystallisirten Fossilien einen ungewöhnlichen Grad von Härte ertheilt.

Stangenstein von Altenberg. Hauy's Pycnit.

Es war natürlich, nachdem die Zusammensetzung des Topases einigermaſsen genügend gekannt war, von der Zusammensetzung des Stangensteins ganz besonders lehrreiche Resultate zu erwarten, zumal da sowohl die geometrischen, als auch die übrigen Charaktere dieses letzteren zu erkennen zu geben scheinen, daſs er nicht als dieselbe chemische Substanz wie der Topas betrachtet werden kann.

Untersucht man den Pycnit vor dem Löthrohr, findet man, daſs er in weit gröſserer Menge

und viel leichter Blasen wirft, als die Topase, von welcher Eigenschaft Hr. *Hisinger* für den Finbo-Topas den Namen Pyrophysalith herleitete, ein Name, der vorzugsweise dem Pycnit zukommen sollte. Dieser Umstand, verbunden mit der geringeren Härte des Pycnits, (er wird nämlich sehr stark vom Quarz geritzt) giebt Veranlassung zu der Vermuthung, daſs er entweder mehr Fluſssäure enthalten, oder daſs wenigstens das im Pycnit befindliche Fluat neutral seyn müsse, welches macht, daſs die Fluſssäure sich leichter davon austreiben läſst, und daſs die bey den Löthrohrs-Versuchen sich zeigenden Blasen bey einer niederen Temperatur hervorgelockt werden können.

Ich muſste jedoch bedauren, daſs ich so wenig von diesem Fossil mir zu verschaffen Gelegenheit hatte, daſs ich nur einen einzigen analytischen Versuch damit anstellen konnte; und ob dieser gleich mit aller möglichen Sorgfalt, auf gleiche Art wie die vorhergehenden, veranstaltet wurde, so glaube ich jedoch, daſs ein einziger Versuch nicht mit völliger Gewiſsheit etwas zu entscheiden vermag.

Ich erhielt von dem Pycnit Kieselerde 38,43 Proc., Alaunerde 51 Proc., nebst 34 Proc. fluſssauren Kalk = 8,84 Proc. Fluſssäure.

Vergleicht man dieses Resultat mit den Formeln, so findet man, daſs es der Formel A Fl + 3 A S sehr nahe kommt, mit der man es hier verglichen findet:

	Resultat der Formel.	der Analyse.
Alaunerde	53,07.	51,00.
Kieselerde	38,80.	38,43.
Fluſssäure	8,13.	8,84.
		98,27.

Diese Analyse gab mithin 2 Proc. Verlust, und ihre Abweichungen von der Formel sind überdieſs völlig proportional den Abweichungen von der Formel, die sich in den Resultaten der Analysen der Topase fanden, so daſs nach aller Anleitung, gleiche Ursachen die Abweichungen an beiden Stellen bestimmen.

Wenn der Pycnit so zusammengesetzt ist, wie man es der vorhergehenden Untersuchung nach Ursache hat zu vermuthen, so enthält er eine Partikel neutrale fluſssaure Alaunerde, verbunden mit 3 Partikeln Alaunerde-Silicat; und man braucht bloſs eine Partikel Alaunerde hinzuzusetzen, um das Fluat basisch zu machen, und den Pycnit in Topas zu verwandeln, oder umgekehrt, von dem letzteren die Hälfte der Alaunerde, welche das darin befindliche Subfluat enthält, wegzunehmen, um ihn in Pycnit zu verwandeln.

---

3. *Eigenschaften des Tantal-Metalls, Sauerstoffgehalt seines Oxyds, seine Sättigungscapacität und chemische Eigenschaften; von J. Gottlieb Gahn, Jac. Berzelius und H. P. Eggertz.*

Um die Zusammensetzung eines Tantalhaltigen Fossils richtig beurtheilen zu können, wird die Kenntniſs des Sauerstoffgehalts des Tantaloxyds und der davon abhängenden Sättigungscapacität erfordert.

Es ist diess eine von den schwierigeren Untersuchungen, weil die Unauflöslichkeit des Tantaloxyds in den meisten Säuren, und seine Geneigtheit, sich mit den Fällungsmitteln zu verbinden, deren man sich zu seiner Abscheidung bedient, alle Genauigkeit in den Resultaten der mit künstlich hervorgebrachten Tantalaten angestellten Analysen ein Hinderniss in den Weg legt.

Das erste, um was es uns zu thun war, war, die Reduction des Tantaloxyds zum Metall zu versuchen. Hierzu wurde ein zuvor gut durchgebrannter Kohlentiegel angewendet. Seine Höhlung bildete ein Loch von der Dicke einer Gänsefeder, und von einer Länge von $1\frac{1}{2}$ Zoll. Der Kohlentiegel wurde auf einer genauen Wage ins Gleichgewicht gebracht, und hierauf geglühtes Tantaloxyd, so fest als es der Tiegel auszuhalten vermochte, darein gepresst, worauf er gewogen und das Loch mit einem passenden Kohlenpfropf verstopft wurde. Der Kohlentiegel wurde auf die gewöhnliche Art in einen hessischen Tiegel gesetzt, und die Masse eine volle Stunde in dem Gebläse einer guten Esse erhalten. Als die Probe nach dem Abkühlen herausgenommen wurde, lag in dem Loch des Tiegels ein Metallklumpen, der darin klapperte. Er wurde vorsichtig herausgenommen, hatte die Gestalt des Lochs, und alle Eindrücke davon hatten sich aber um ungefähr $\frac{1}{4}$ von dem Volumen des eingelegten Oxyds zusammengezogen.

1) 10 Grammen Tantaloxyd lieferten 9,49 Grammen Tantalum in einem Klumpen von schwachem Zusammenhang, dessen kleinere Theile aus dunk[illegible] bleygrauen metallischen Körnern bestanden, w[illegible]

so hart waren, daſs sie Glas ritzten, aber auf dem Wetzstein sich schleifen lieſsen, und dabey vollkommen Metallglanz und eisengraue Farbe zeigten.

2) 4,885 Gr. Tantaloxyd gaben 4,634 Gr. Metall, ähnlich dem vorigen, aber von gröſserem Zusammenhalt. In diesen beiden Versuchen beträgt mithin der Sauerstoffgehalt 5,1 Procent, gegen 94,9 Pr. Metall.

3) 6,35 Gr. Tantaloxyd gaben 6,02 Gr. Metall = 94,803 Metall gegen 5,197 Theile Sauerstoff.

4) 5,64 Gr. Tantaloxyd gaben 5,34 Gr. Metall = 94,68 Metall und 5,32 Th. Sauerstoff.

Diese Versuche stimmen daher so nahe wie möglich mit einander überein, und man kann nach einer Mittelzahl annehmen, daſs das Tantaloxyd besteht aus:

Tantalum	94,8	100	1823
Sauerstoff	5,2	5,485	100

Die Reduction des Tantaloxyds erfordert ein strenges Feuer, jedoch nicht ein heftigeres als ungefähr die des Manganoxyds. Wir konnten es nicht zum Schmelzen bringen, und der Zusammenhalt, den es hat, ist eigentlich nichts anders als durch Zusammenschweiſsen entstanden. Bisweilen wird es auf der Oberfläche messinggelb, vermuthlich durch eine Oxydulation mittelst der während des Abkühlens des Tiegels eindringenden Luft.

Das Tantalmetall, so wie wir es erhalten haben, hat einen gewissen Grad von Zusammenhalt, der je nach den verschiedenen Wärmegraden bey seiner Reduction zu variren scheint. Seine kleinsten Theile sind hart, so daſs sie auf dem Glas, auf das

man mit ihnen streift, Spuren zurücklassen. Die Porosität dieser Metallkönige liefs es nicht zu, ihr specifisches Gewicht zu untersuchen. Ihre Farbe ist dunkelgrau; mit einem harten Messer gestrichen, nehmen sie Metallglanz an, der besonders sich zeigt, wenn der Tantal-Regulus auf einem feinen Wetzstein geschliffen wird. Er hat dann das Ansehen von Eisen. Dabey zeigt sich beym Anfeuchten und während des Schleifens ein Geruch nach Wasserstoffgas, mit derselben Modification des Geruchs, wie ihn das Manganmetall, wenn es befeuchtet wird, ausstöfst, und welcher von einem Hinterhalt von Mangan herrührt, der sich bey der Analyse des Tantalits nicht völlig abscheiden läfst, und bey dem wir schon bey dem Resultat der Analyse des Tantalits gesehen haben, dafs irgend ein Verlust mufste Statt gefunden haben. Das Tantalmetall läfst sich zum Pulver reiben, das nicht den geringsten Metallglanz hat, und das dunkelbräunlich ist. Dieses Pulver wird weder von der Salzsäure, noch von der Salpetersäure, noch von dem Königswasser, selbst wenn man diese Säuren im concentrirtem Zustande anwendet, aufgelöst. Fein geriebenes Pulver, das mehrere Tage hindurch mit concentrirtem Königswasser unaufhörlich digerirt wurde, verblieb unverändert; in der Säure fanden sich blofs schwache Spuren von Eisen, und besonders von Mangan aufgelöst, die entweder von der Kohle herrührten, oder, was am glaublichsten ist, dem Tantaloxyd, aller Bemühungen, sie zu entfernen, ohngeachtet, noch von dem Tantalit anhiengen. In seinem Verhalten zum Königswasser ähnelt mithin das Tantalum dem Chromium, Titan, Iridium

und Rhodium. Wie diese Metalle, wird es durch Säuren nicht oxydirt, wohl aber, wenn es mit caustischem Kali geglüht wird, wodurch dann eine Verbindung des Tantaloxyds mit Kali entsteht.

Wird das Tantalmetall bis zum völligen Rothglühen erhitzt, so fängt es Feuer, und brennt schwach ohne Flamme, hört aber sogleich zu brennen auf, wenn es wieder aus dem Feuer genommen wird. Es wird dabey grauweiſs, und wir konnten es nie dahin bringen, daſs ein aus dem weiſsesten Oxyd erhaltener Tantalregulus nach dem Verbrennen ein weiſses Oxyd gab, sondern es zog sich immer ins Graue, wobey die Gewichts-Vermehrung immer variirte und um so geringer ausfiel, je grauer das Oxyd wurde. 100 Th. Metall nahmen auf diese Art 3,5, 4 bis 4,22 Th. Sauerstoff auf. Diese Umstände scheinen von einer unvollkommenen Verbrennung herzurühren, wobey Theile des Metalls von dem Oxyd so umwickelt werden, daſs sie sich nicht weiter oxydiren lassen, denn es ist klar, daſs wenn aus 100 Th. Oxyd 94,9 Th. Metall wurden, wieder aus diesem 100 Th. Oxyd müssen erhalten werden können, wenn das Metall auf denselben Grad wie zuvor oxydirt wird.

Wird das Tantalmetall in Pulverform und mit Salpeter gemengt, in einen glühenden Tiegel geworfen, so detonirt es, wiewohl nicht sonderlich lebhaft. Die Masse ist schneeweiſs, und besteht aus Kali mit Tantaloxyd verbunden.

Das Tantalmetall läſst sich mit andern Metallen verbinden. Wir reducirten wolframhaltiges Tantaloxyd. Die Verbindung ähnelte dem Tantalum,

war aber weit fester und härter als reines Tantalum, und liefs sich leicht polieren.

Tantaloxyd, mit reinen Eisenspähnen gemengt und in einen kleinen Tiegel gelegt, wurde vom Eisen reducirt, und es wurde ein unvollkommen geflossener Regulus erhalten, welcher Gufseisen ähnelte, aber nicht krystallinisch im Bruch war. Seine Oberfläche war so hart, dafs sie Glas ritzte. Königswasser nahm Eisen daraus auf, jedoch sehr träge und langsam, und das Tantalmetall blieb unter der Form eines grauen Pulvers zurück.

Der Tantalit selbst wurde in einem Kohlentiegel reducirt. Er gab eine metallische, auf der Oberfläche messinggelbe Masse, welche übrigens in ihrem Innern dem Tantalmetall ähnelte; mit Salzsäure übergossen, löste sich daraus das Eisen und Mangan mit Entwickelung von Wasserstoffgas auf, nicht aber das Zinn und Wolfram, welche beide selbst nicht Königswasser auszog.

Wurde Tantaloxyd in eine Glasröhre gebracht und darin geglüht, und hierauf ein Strom von Wasserstoffgas durch die Röhre geleitet, so wurde das Oxyd grau; wurde es herausgenommen und gelinde geglüht, so wurde es wiederum weifs, nahm aber so unbedeutend an seinem Gewicht zu, dafs es schwer ist, zu erklären, welche Art von Veränderung das Wasserstoffgas darin hervorgebracht habe.

Das Tantalum läfst sich nicht mit Schwefel verbinden, weder, wenn es direct mit ihm zusammengeschmolzen wird, noch wenn Schwefel in Dämpfen, oder geschwefeltes Wasserstoffgas durch

glühendes Tantaloxyd geleitet wird. Eben so wenig läfst sich die Vereinigung bewirken, wenn das Oxyd mit Zinnober gemengt und erhitzt wird. Hydrothionammoniak bewirkt bey noch feuchtem, frisch gefällten Tantaloxyd keine Veränderung.

Was seine Oxydationsgrade betrifft, so konnten wir nicht mehr als ein Oxyd finden, welches im Tantalit vorkommt. Die messinggelbe Farbe, die sich oft auf der Oberfläche des Tantalmetalls zeigt, wenn es nach der Reduction heraus genommen wird, dürfte eine Suboxydationsstufe seyn; um dieses aber mit Gewifsheit zu entscheiden, werden eigends dazu angestellte Versuche erfordert.

Das Tantaloxyd wird am besten rein erhalten, wenn es mit kohlensaurem Kali in einem Platintiegel zusammengeschmolzen, und die geschmolzene Masse im Wasser aufgelöst wird. Es ähnelt nun insofern dem antimonsauren Kali, als, nachdem kaltes Wasser den Ueberschufs von Alkali mit einem Theil Tantaloxyd aufgenommen hat, das dadurch nicht aufgelöste dann durch kochendes Wasser aufgelöst wird, so dafs ein Ueberschufs von kohlensaurem Kali die Auflöslichkeit des neutralen Kalitantalats behindert; die Auflösung hat einen schwachen, etwas metallischen Geschmack.

Die Salzsäure fällt das Tantaloxyd mit weifser Farbe. Wird es mit einem Ueberschufs von Säure digerirt, und hierauf mit kochendheifsem Wasser gewaschen, so lange noch das durchgehende die Silbersolution fällt, so erhält man ein schneeweifses voluminöses Pulver, welches Tantaloxyd, [illegible] Wasser verbunden, ist. Es röthet das Lakmus-

papier; wird es getrocknet und hierauf auf feuchtes Lakmuspapier gelegt, so wird letzteres auch davon geröthet. Wird es in einer Glasretorte destillirt, so giebt es Wasser, das, wenn es gut ausgewaschen worden war, nicht nur nicht sauer schmeckt, sondern auch nicht auf Lakmuspapier reagirt, so daſs die Eigenschaft des wasserhaltigen Tantaloxyds, Lakmuspapier zu röthen, nicht einer anhängenden Säure zuzuschreiben ist, sondern dem Tantaloxyd selbst zukömmt. Nachdem das Wasser verjagt ist, reagirt es nicht mehr, wie eine Menge anderer wasserfreyer Säuren. Bey mehreren Versuchen, den Wassergehalt dieser Verbindung zu bestimmen, wurden von 100 Th. bey mäſsiger Wärme getrockneten wasserhaltigen Tantaloxyds 10 bis 11,11 Th. Wasser erhalten. Bey einem Versuche, der mit der äuſsersten Genauigkeit angestellt wurde, wobey auch das Wasser gesammelt und untersucht wurde, wurden 88,93 Th. Oxyd nebst 11,07 Th. Wasser erhalten, welches auf 100 Th. wasserfreyen Oxyds $12\frac{1}{2}$ Th. Wasser giebt, worin sich 11 Th. Sauerstoff befinden; wenn daher der Sauerstoff des Tantaloxyds ein Submultiplum nach der Zahl 2 vom Sauerstoff im Wasser ist, so ist sein Sauerstoff = 5,5, was nicht bedeutend vom gefundenen Verhältniſs abweicht. Bey einem andern Versuch wurden von 100 Th. wasserhaltigen Oxyds 89,5 Th. geglühtes Oxyd nebst 10,5 Th. Wasser erhalten. Dieses giebt 11,73 Th. Wasser auf 100 Th. Oxyd; das Wasser enthält 10,35 Th. Sauerstoff, wovon 5,175 die Hälfte ist, welches der Mittelzahl der Versuche noch näher kommt.

Da das Tantaloxyd sich nicht mit Säuren zu Salzen verbindet, und da es die Eigenschaft hat, im wasserhaltigen Zustand Lakmuspapier zu röthen, und sich mit Alkalien, Erden und Metalloxyden zu verbinden, gegen welche es die Rolle einer Säure spielt, so ist es klar, daſs dieses Oxyd unter die Classe der metallischen Säuren gestellt werden müsse, ob es gleich gewiſs zu den schwächeren gehört, und daſs es neben der Antimonsäure und dem Telluroxyd seinen Platz finden müsse, welche beide, oder zum wenigsten das letztere, es in seinen Affinitäten als Säure übertrifft. Man ist daher berechtigt, es künftighin Tantalsäure, und seine Verbindungen mit Basen tantalsaure Salze zu nennen.

Wird wasserhaltige Tantalsäure mit etwas caustischem Ammoniak vermischt, so absorbirt sie einen Theil Ammoniak, der sich durch Wärme wiederum verjagen läſst. — Wird das tantalsaure Ammoniak mit einer Auflösung einer Erde oder eines Metalls in einer Säure vermischt, so erfolgt ein Umtausch der Bestandtheile beider Salze, und die Tantalsäure verbindet sich mit der Erde oder dem Metalloxyd.

Wasserhaltige Tantalsäure, aus tantalsaurem Kali gefällt und mit einer Auflösung von tantalsaurem Baryt behandelt, der mit etwas caustischem Ammoniak versetzt wird, giebt tantalsauren Baryt in Form eines weiſsen Pulvers. Es ist jedoch schwer, hiebey ein völlig gesättigtes Tantalat zu erhalten, und bey einigen Versuchen, den tantalsauren Baryt zu analysiren, fiel der Ausschlag veränderlich aus. Die [illegible]ſste Menge Baryt, die sich in diesen Versuchen

mit 100 Th. Tantalsäure verbunden fand, waren 40 Th.; der Sauerstoff dieser ist 4,2, woraus mithin erhellet, daſs, im Fall die zuvor angeführten Reductions-Versuche richtige Resultate gegeben haben, ein Theil der Tantalsäure nicht mit Baryt gesättigt wurde, so wie es auch im allgemeinen scheint, daſs diese Säure von einer Quantität- Basis gesättigt wird, deren Sauerstoffoxyd gleich ist dem Sauerstoff der Basis.

Die Tantalsäure wird von beynahe keiner Säure angegriffen. Hievon leitete *Ekeberg* den Namen *Tantalum* ab, mit Anspielung auf die Fabel vom *Tantalus*. *Wollaston* giebt an, daſs sie von Kleesäure, Weinsteinsäure und Citronensäure aufgelöst werde. Bey unsern Versuchen nahmen diese Säuren, auch nach einer sehr lange fortgesetzten kochenden Digestion so wenig davon auf, daſs man die Tantalsäure als eine in diesen Säuren unauflösliche ansehen kann. Nur allein die Kleesäure nahm so viel davon auf, daſs sie, mit Galläpfelaufguſs gemischt, die brandgelbe Farbe des gerbestoffhaltigen Tantaloxyds bekam, ohne daſs sie jedoch dabey etwas fällte. Dagegen wird die wasserhaltige Tantalsäure von kochendem sauren weinsteinsauren Kali in bedeutender Menge aufgelöst, und wenn die Auflösung gesättigt ist, so gesteht sie nach dem Abkühlen. Alkali fällt sie aus dieser Auflösung. Geschieht die Fällung durch kohlensaures, im Ueberschuſs zugesetztes Ammoniak, so wird ein Theil der Tantalsäure in der Flüssigkeit aufgelöst, und der unaufgelöste Theil wird sehr voluminös. Dieser enthält kohlensaures Ammoniak. Bleibt er lange an

ner Luft liegen, so erleidet er eine Art von Verwitterung, wobey das Ammoniak verdunstet.

In saurem weinsteinsauren Kali löst sich die Tantalsäure ebenfalls, aber in höchst unbedeutender Menge, auf.

---

4. *Untersuchung der Zusammensetzung bekannter tantalhaltiger Fossilen, von Jac. Berzelius.*

1. *Tantalit von Finland.*

Man weiſs nicht mit völliger Gewiſsheit, von welcher Stelle in Finland der Tantalit sich herschreibt, man glaubt aber, und das mit vieler Wahrscheinlichkeit, daſs er von Versuchen auf Zinn, auf den Skogsböle Ländereyen in der Versammlung *Kimito* herrührt, welche nun nicht mehr betrieben werden, und wo die damit vorkommenden Mineralien viele Aehnlichkeit mit denen haben, in welchen der Broddbo-Tantalit vorkommt. *Ekeberg*, welcher das Tantalum entdeckte, hatte die Tantalite, welche er untersuchte, von dem Ober-Director *Geyer* erhalten, welcher seinerseits sie von Finnland zugeschickt erhalten hatte.

Da *Ekebergs* Erben seine mineralogische Hinterlassenschaft an Dr. *Macmichael* verkauften, so hatte dieser die Güte, mir alles das zu überlassen, was sich darin von angefangenen Untersuchungen vorfand, wozu besonders etwas Tantalit gehörte, theils in kleinen Stücken, theils bereits pulverisirt,

nebst den Yttrotantaliten, deren Beschreibung und Analyse ich im Folgenden anführen werde.

1. *Tantalit*, ein einziges Stück, mit Bemerkung seiner specif. Schwere von 7,936.

Er wurde auf der Porphyrplatte zum Pulver gerieben und geschlämmt; die ganze Quantität gab nicht mehr als eine Gramme geschlämmten und geglühten Pulvers.

a) Eine Gramme Tantalitpulver wurde mit 8 Grammen saurem schwefelsauren Kali gemischt und im Platintiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser ausgelaugt, zuerst mit kaltem und hierauf kochend heiſsem, worauf das unaufgelöste mit Hydrothionammoniak digerirt wurde, und hierauf mit Salzsäure; sie lieſs Tantaloxyd zurück, welches geglüht 0,832 wog.

b) Die Auflösung in Hydrothionammoniak, zur Trockniſs abgeraucht, und die trockne Masse stark im offenen Gefäſs geglüht, hinterlieſs 0,006 Gr. eines weiſsen Pulvers, das vor dem Löthrohr mit etwas Soda zu einer Zinnkugel reducirt wurde.

c) Die Auflösung des sauren Kalisalzes in Wasser wurde mit der Salzsäure gemischt, womit das Tantaloxyd digerirt worden war, und das aufgenommene Eisen zuvor durch Salpetersäure in den Zustand des rothen Oxyds versetzt; die saure Flüssigkeit wurde mit caustischem Ammoniak genau gesättigt, und durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt; das bernsteinsaure Eisen, im offenen Tiegel verbrannt, hinterlieſs 0,09 Gr. rothes Eisenoxyd.

d) Die übrige Flüssigkeit, kochend mit basi[illegible] kohlensaurem Kali gefällt, und hierauf noc[illegible]

Stunde gekocht, hinterliefs kohlensaures Mangan, welches, streng im offenen Tiegel geglüht, 0,093 Gr. wog. In Salzsäure aufgelöst, und die concentrirte Auflösung mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt, setzte sich etwas Gyps ab, dessen Menge jedoch zu gering war, um aufs Filtrum genommen und gewogen werden zu können.

Dieser Tantalit hätte mithin gegeben:

Tantaloxyd	83,2	Oder	Tantaloxyd	83,2
Eisenoxyd	9,0		Eisenoxydul	7,2
Manganoxyd	9,3		Manganoxydul	7,4
Zinnoxyd	0,6		Zinnoxyd	0,6
Eine Spur von Kalk				
	102,1			98,4

Das Eisenoxydul enthält 1,81 Theile Sauerstoff, so wie auch das Manganoxydul, so dafs in diesem Fossil der Sauerstoff der Basen gleich ist, und zusammen 3,62 beträgt. 83,2 Theile Tantaloxyd dagegen enthalten 4,32 Theile Sauerstoff, so dafs hier entweder die ganze Quantität des Steins nicht völlig zersetzt wurde, oder die Reductionsversuche des Tantaloxyds keinen völlig genauen Ausschlag gegeben haben. Ich hatte nichts mehr von diesem Tantalit übrig, um ihn einer neuen Analyse zu unterwerfen, und kann daher nicht entscheiden, ob der Fehler in der Analyse liegt.

In jedem Fall zeigt diese Analyse, dafs der reine Tantalit eine Verbindung ist von einer Partikel tantalsaurem Eisenoxydul mit einer Partikel tantalsaurem Manganoxydul, verunreinigt mit etwas tantal-urem Kalk, und dafs seine Zusammensetzung aus- wird durch mg Ta + fTa.

2. *Tantalit von kaneelbraunem Pulver.* Unter dieser Aufschrift fand sich unter *Ekebergs* hinterlassenen Mineralien ein pulverisirter Tantalit, dessen Pulver eine Rostfarbe hatte, und von welchem *Ekeberg* bemerkt hatte, daſs es von einem einzigen Tantalitkrystall herrühre, dessen specifisches Gewicht 7,936 war, und daſs es der Rückstand einer Quantität von ½ Loth sey, welche 1805 zu einer Analyse angewendet worden, und über welche leider alle weitere Anzeigen unter seinen Papieren vermiſst wurden.

Dieses rothbraune Pulver wurde in Säuren völlig unauflöslich befunden. Ich rieb das feinere auf einer Porphyrplatte und schlämmte es, wobey seine Farbe noch lichter rostroth wurde, und ich erhielt auf diese Art 0,82 Gr. geglühtes Pulver,

Auf gleiche Art wie das vorhergehende untersucht, gab es 0,7315 Gr. = 89,08 Proc. geglühtes Tantaloxyd, welches in Alkali wiederum aufgelöst, nichts unzersetztes und keine fremden Stoffe enthalten, befunden wurde.

Die sauere Solution gab 0,115 Gr. rothes Eisenoxyd, nebst 0,03 Gr. eines Gemenges von Manganoxyd mit etwas Kalk.

Zusammen betragen also die gefundenen Bestandtheile 0,8765, folglich 0,0565 mehr, als ich vom Stein angewandt hatte. Ohnstreitig ist wohl dieses irgend einer Nichtbeachtung beym Abwiegen des zur Analyse Angewendeten oder einem andern Zufall während der Analyse zuzuschreiben, ich habe sie aber dessen ohngeachtet hier angeführt, um die Minera-

logen auf den Unterschied zwischen diesem und dem vorhergehenden Tantalit aufmerksam zu machen, dessen Pulver, wie das vom Broddbo Tantalit, einem mit etwas Rahm gemischten Kaffe ähnelt. Es ist schwer, eine Vermuthung zu wagen, worin der Unterschied zwischen beiden eigentlich besteht, aber er mufs entweder darin liegen, dafs der letztere tantalsaures Eisenoxyd enthält, oder, was ich beynahe für wahrscheinlicher halte, dafs er, so wie Wolfram, dessen Pulver ebenfalls rostroth ist, wiewohl etwas dunkler, aus 3 Partikeln Eisenoxydul gegen eine Partikel Manganoxydul besteht, verbunden mit doppelt so viel Tantaloxyd, als dieses im vorhergehenden beträgt.

Die zuletzt angeführte Analyse, ihrer offenbaren Fehlerhaftigkeit ohngeachtet, stimmt nahe mit Klaproths Analyse eines Tantalits, dessen specifische Schwere 7, 3 war, und bey welchem *Klaproth* nicht anführte, welche Farbe sein fein geriebenes Pulver erhielt. Er fand darin 88 Proc. Tantaloxyd, 10 P. C. Eisenoxydul u. 2 P. C. Manganoxyd, welche er jedoch nicht durch bernsteinsaures Ammoniak, sondern blofs durch kohlensaures Kali trennte, welche Art der Trennung wohl nicht völlig zulässig genannt werden darf.

2. *Yttrotantal von Ytterby.*

Das zugleich mit dem Gadolinit bey Ytterby vorkommende Fossil, welchem *Ekeberg* den Namen *Yttrotantal* gab, wurde nicht besonders untersucht. *Ekeberg* hat sich gewifs damit sehr viel beschäftigt, vielleicht auch diese Untersuchung vollendet,

aber unter seinen hinterlassenen Papieren fanden sich keine Anzeigen, die Zusammensetzung dieses Fossils betreffend. Dessen ohngeachtet zeigte mir *Ekeberg* bereits 1808 eine kleine Portion Uranoxyd, die er aus dem Yttrotantalit erhalten hatte, und sagte mir zugleich, daſs dieses Fossil auch Wolframsäure enthalte.

Unter den von *Ekeberg* hinterlassenen Proben von Yttrotantal-Stücken, welche Gegenstand seiner Untersuchungen waren, deuteten die Aufschriften vorzüglich auf 2 Arten, von denen er die eine a) *schwarzen*, und die andere b) *gelben* oder *olivenfarbenen* Yttrotantal nannte. Neben diesen lag ein kleines Paquet mit der Aufschrift: „Yttrotantal von eigener Art, welcher zwischen dem eisenschwarzen und dem gelblichten in der Mitte zu liegen scheint. Ich habe diese 3 Arten von Yttrotantalen untersucht; und obgleich die Mannichfaltigkeit in ihrer Zusammensetzung es gewiſs nicht gestattete, völlig genaue Resultate zu erhalten, so will ich sie doch, nebst den Schlüssen, die ich aus ihnen ziehen zu können glaube, zur Erläuterung der chemischen Constitution dieser Fossilien anführen.

A. *Schwarzer Yttrotantal.*

Er kömmt zwischen rothem Feldspath und Glimmer, zugleich mit Gadolinit, in zerstreuten, höchstens eine Haselnuſs groſsen Klumpen vor, die bisweilen undeutliche Spuren einer Krystallisation zei[illegible]

Seine Farbe ist schwarz.

Sein Bruch ist nach einer Richtung blättrig, nach einer andern grobkörnig, von Metallglanz. Die Bruchstücke sind unregelmäſsig. Er ist leicht zersprengbar.

Giebt ein graues Pulver.

In den dünnsten Kanten undurchsichtig.

Hart, ritzt das Glas.

Specif. Gew. 5,395.

Vor dem Löthrohr decrepitirt er schwach; wird dunkelbraun, unbedeutend lichter, als zuvor.

Schmilzt nicht für sich selbst. Oft wird er im Glühen ungleich gefärbt, besonders wenn gröſsere Stücke geglüht werden, in welchem man dann Knöpfchen findet, die nicht im mindesten lichter gefärbt werden, woraus erhellet, daſs die Bestandtheile des Fossils ungleich vertheilt liegen.

Vom Phosphorsalz wird er träge aufgelöst, entweder ohne Farbe, oder bloſs mit einer gelblichten; wird während des Blasens mehr und mehr vom Steinpulver zugesetzt, so erhält man, wenn starkes Reductionsfeuer gegeben wird, ein safranrothes Glas, welches endlich undurchsichtig wird. Eine weiſse Masse erhält sich sehr lange im Glas unaufgelöst. Vom Borax wird er leichter aufgelöst. Das Glas, farbenlos oder bloſs gelblicht, wird während des Abkühlens opak, oder, wenn der Zusatz geringer ist, erhält es sich klar, wird aber undurchsichtig weiſs, wenn es von neuem in der äuſsern Flamme erhitzt wird.

Mit Soda schmilzt er ohne Aufblähen, worauf das Alkali in die Kohle zieht, und eine weiſse

Masse hinterläſst, die sich nicht weiter verändert. Durch eine gehörig angestellte Reductionsprobe vor dem Löthrohr, kann man bisweilen daraus erkennbare Zinnkörner ausziehen.

In Säuren ist er unauflöslich.

Von dem Gadolinit unterscheidet er sich am leichtesten durch sein Verhalten zum Boraxglas, das mit Gadolinit dunkelgrün oder beynahe schwarz wird.

2,9 Gr. feingeschlämmtes, schwarzes Yttrotantalpulver, von lichtgrauer Farbe, wurden über der Spirituslampe zum Glühen erhitzt, wobey das Pulver schmutzig braungelb wurde und nach dem Abkühlen 2,7425 wog, das verlorene war Wasser, das mithin auf 100 Theile geglühten Yttrotantal, 5,74 Th. ausmacht.

2 Gr. von diesem Pulver wurden mit 7 Gr. caustischem Kali im Silbertiegel gebrannt; die noch heiſse geschmolzene Masse war zuerst grün, wurde aber nachher rothbraun, nach dem Abkühlen hatte sie dieselbe Farbe, wie das geglühte Pulver.

a) Die Masse wurde im Wasser aufgeweicht, die Auflösung abgegossen und mit Salpetersäure im Ueberschuſs gefällt. Der weiſse Niederschlag wurde aufs Filtrum genommen, ausgewaschen, und hierauf mit starkem caustischen Ammoniak übergossen, welches eine kleine Portion davon auflöste. Die Ammoniaksolution hinterlieſs nach Verdunstung und Glühung der Salzmasse, 0,145 Gr. eines gelben Pulvers, das mit Phosphorsalz ein blaues Glas gab, und mithin Wolframsäure war.

b) Der im Alkali unauflösliche Theil des Steinpulvers wurde mit concentrirter Salzsäure digerirt, bis das unaufgelöste vollkommen weiſs war, die Flüssigkeit wurde abgegossen und das unaufgelöste gewaschen, worauf es zugleich mit dem vom Ammoniak in Nro. a, nicht aufgelösten, mit Hydrothion-Ammoniak digerirt wurde, welches daraus zinnhaltige Wolframsäure auszog, welche geglüht 0,02 Gr. wog. Das in Hydrothion-Ammoniak unauflösliche, gewaschen, getrocknet und geglüht, wog 1,04 Gr. und verhielt sich wie Tantaloxyd.

c) Die durch Salpetersäure gesäuerte Flüssigkeit von (a) wurde mit caustischem Ammoniak gefällt, und gab einen weiſsen Niederschlag, der durchs Glühen gelblicht wurde, und 0,05 Gr. wog. Er verhielt sich vor dem Löthrohr wie Tantaloxyd mit etwas wolframsaurem Eisenoxyd verunreinigt.

d) Die saure Auflösung von (b) war gelb. Sie wurde durch caustisches Ammoniak gefällt und filtrirt. Die klare Flüssigkeit gab mittelst Zusatzes von kleesaurem Ammoniak einen Niederschlag, der, nachdem er ausgewaschen, und die Kleesäure weggebrannt war, mit Aufbrausen von verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wurde, in Gyps sich verwandelte, der geglüht 0,3 Gr. wog, und 0,125 Gr. reiner Kalkerde entspricht.

e) Der durch Ammoniak abgeschiedene und geglühte Niederschlag von (d) wurde in Salzsäure aufgelöst, wobey 0,05 Gr. zinnhaltiges Tantaloxyd unaufgelöst zurückblieben, mit caustischem Ammoniak neutralisirt, und durch kleesaures Ammoniak gefällt, gewaschen, getrocknet und gebrannt,

wonach ein Rückstand von 0,404 Gr. Yttererde entstand.

f) Die durch kleesaures Ammoniak in (e) gefällte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem, etwas in Ueberschuſs zugesetztem Ammoniak gemischt, wobey ein Niederschlag entstand, der geglüht 0,07 Gr. wog, und als Eisenoxyd befunden wurde.

g) Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde verdunstet, und mit Galläpfelaufguſs vermischt, welche daraus einen rothbraunen Niederschlag schied, der geglüht 0,01 Gr. wog, und sich wie Uranoxyd verhielt.

Die Analyse hatte mithin gegeben:

Tantaloxyd	a) 1,04			
	c) 0,05			
	e) 0,05	=	1,140	57,00
Wolframsäure	a) 0,145			
	b) 0,020	=	0,165	8,25
Yttererde	e) 0,405		0,405	20,25
Kalkerde	d) 0,125		0,125	6,25
Eisenoxyd	f) 0,070		0,070	3,50
Uranoxyd	g) 0,010		0,010	0,50
			1,915	95,75.

Ein Verlust von 4¼ Procent ist sehr bedeutend, aber ich möchte beynahe glauben, daſs es sich bey einer so zusammengesetzten Analyse, wie diese ist, unmöglich vermeiden läſst, einen bedeutenderen Verlust zu bekommen, als bey gewöhnlichen Analysen, zumal wenn man sich alle mögliche Mühe giebt, den Ausschlag der Resultate nicht durch Mangel an Auswaschen, oder durch Verbind[illegible]

des zugesetzten Fällungsmittels mit den Niederschlägen zu hoch zu erhalten.

B. *Gelber Yttrotantal.*

Die Farbe zieht sich ins Gelbbraune, an einigen Stücken zugleich etwas ins Grüne; meistens ist sie ungleich, mit grünlichten Flecken und Streifen. Er kommt zwischen Feldspath in dünnen unregelmäſsigen Lamellen vor, selten in Körnern, von denen das gröſste, welches ich gesehen habe, die Gröſse eines Pfefferkorns nicht übertrifft. Er zeigt keine Spuren einer krystallinischen Bildung.

Der Längenbruch der Lamellen ist blättrig, der Querbruch muschlich. Der Bruch der Körner ist feinkörnig.

Er ist glänzend, auswendig von Fettglanz, im Querbruch von Glasglanz.

Er ist undurchsichtig.

Giebt ein weiſses Pulver.

Ritzt das Glas kaum merklich, wird aber umgekehrt von ihm sehr stark geritzt.

Sein spec. Gew, ist nach *Ekeberg's* Abwägung = 5,882.

Vor dem Löthrohre schmilzt er nicht für sich selbst, decrepitirt aber schwach, verändert seine Farbe, und wird lichte strohgelb.

Mit Phosphorsalz verhält er sich auf folgende Art: wird ein Korn des Steins in die Perle gelegt, und gutes Reductionsfeuer gegeben, so wird ein Theil des Steins mit Zurücklassung eines weiſsen Skeletts aufgelöst, das mit der gröſsten Schwierig-

keit vom Glase aufgenommen wird. Läſst man die Kugel sich abkühlen, so ist sie, während sie noch heiſs ist, gelb, wird hierauf farbenlos, und bekömmt bald Risse, wobey sie in gewissen Richtungen eine schwache, aber reingrüne, Farbe zeigt.

Wird hinwiederum feingeriebenes Steinpulver hineingelegt, so löst sich alles zusammen bey einer starken Reductionshitze zu einem trüben Glas auf, welches, während es noch heiſs ist, grün ist, das aber während des Erkaltens eine schwache Rosenfarbe bekommt, und völlig unklar wird. Dieses letztere Verhalten, welches von wolframsaurem Eisen herrührt, zeigt sich nicht immer gleich stark, und bisweilen gar nicht, ganz dem Umstande gemäſs, ob der Stein wolframsaures Eisen enthält oder nicht.

Vom Borax wird er im Reductionsfeuer zu einem klaren gelben Glas aufgelöst, welches während des Abkühlens noch mehr gelb wird. Die Kugel wird milchweiſs, wenn man sie von neuem gelinde erhitzt, und dann sich abkühlen läſst.

Soda greift ihn nicht an.

Von Säuren wird er nicht aufgelöst.

Analyse mit saurem schwefelsauren Kali.

Die am meisten rein gelblichten, d. h. am wenigsten ins Grüne sich ziehenden Stücke wurden ausgelesen, auf der Porphyrplatte zum feinen Pulver gerieben und geschlämmt. Das Pulver wurde streng getrocknet. Es war weiſs. 4,86 Gr. Pulver wurden geglüht, wodurch es strohgelb wurde und 4,635 Gr hinterlieſs. Das, was weggegangen war, bestand

in reinem Wasser. 100 Theilen geglühten Steinpulvers entsprechen mithin 4,855 Th. Wasser.

4,5 Gr. von diesem Pulver wurden mit 30 Gr. saurem schwefelsauren Kali gebrannt. Die Masse wurde eine halbe Stunde in glühendem Fluſs erhalten. Sie war nach dem Abkühlen grau.

a) Die im Wasser löslichen Theile wurden mit Wasser wohl ausgekocht, worauf das im Wasser unauflösliche weiſsgelbe Pulver 6 Stunden mit concentrirter Salzsäure digerirt wurde; die Säure wurde dann zu der Auflösung in Wasser gemischt. Das von der Säure unaufgelöste wurde mit Hydrothionammoniak in groſsem Uebetschuſs übergossen und damit digerirt. Es bekam davon eine graublaue Farbe. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, und das unaufgelöste noch einmal mit concentrirter Salzsäure digerirt. Das nach allen diesen Behandlungen rückständige, unaufgelöste weiſse Pulver wog geglüht 2,686 Gr.

b) Die zu einander gemischten Auflösungen in Wasser und Salzsäure wurden mit caustischem Ammoniak neutralisirt, worauf ein Strom geschwefelten Wasserstoffgases durchgeleitet wurde. Sie trübten sich davon schwach, und setzten einen geringen Niederschlag von dunkelbrauner Farbe ab. Er wurde aufs Filtrum genommen, verbrannt und hinterlieſs 0,011 Gr. Wolframsäure, deutlich mit Zinn verunreinigt. Die Auflösung in Hydrothionammoniak von (a) zur Trockniſs abgeraucht und die Masse im Platintiegel gebrannt, hinterlieſs 0,036 einer solchen noch mehr zinnhaltigen Wolframsäure; zusammen mithin 0,047; ich hielt es nicht für nöthig, den Zinngehalt abzuscheiden, der überdieſs gering war.

c) Die mit geschwefeltem Wasserstoffgas gefällte Flüssigkeit wurde aufgekocht und mit Salpetersäure versetzt, um das Eisenoxydul, welches sich darin finden konnte, zu oxydiren. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit caustischem Ammoniak gefällt; der Niederschlag war weifs, wurde aber, da er auf dem Filtrum gesammelt wurde, gelblicht. Aus der durchgegangenen Flüssigkeit fällte kleesaures Ammoniak 0,07 Gr. kleesauren Kalk = 0,0225 Gr. reiner Kalkerde, welche vor dem Löthrohr keine Spur eines Mangangehalts zu erkennen gab.

d) Der Niederschlag wurde wiederum in Salpetersäure aufgelöst und mit kleesaurem Ammoniak gefällt. Der weifse Niederschlag wurde aufs Filtrum genommen, und gewaschen zuerst, nachdem die etwas gesäuerte Flüssigkeit durchgegangen war, mit reinem Wasser, und dann mit Wasser, das mit etwas caustischem Ammoniak versetzt war, weil die völlig neutrale kleesaure Yttererde in einem geringen Grade in völlig reinem Wasser auflöslich ist.

e) Der erhaltene Niederschlag wurde gebrannt, und hinterliefs 1,38 Gr. eines weifsen Pulvers. Bey Wiederauflösung in Salzsäure blieben 0,02 Gr. Tantaloxyd unaufgelöst. Die Auflösung wurde neutralisirt, und mit Essigsäure versetzt, worauf etwas Hydrothion-Ammoniak zur Sättigung der Säure hinzugesetzt wurde; das Gefäfs wurde mit einem Kork verschlossen und an eine warme Stelle gestellt, wobey sich ein dunkelrothes Pulver absetzte, das aufs Filtrum genommen wurde, und nach dem Verbrennen 0,02 Gr. Uranoxyd gab. Es bleiben mithin für die Yttererde 1,34 Gr. zurück.

f) Die mit kleesaurem Ammoniak in d gefällte Auflösung wurde mit caustischem Ammoniak gefällt, wodurch ein gelber Niederschlag erhalten wurde, der geglüht 0,33 Gr. wog. Er wurde wiederum in Salzsäure aufgelöst, worauf er mit kohlensaurem Ammoniak in groſsem Ueberschuſs gefällt wurde. Dabey setzte sich rothes Eisenoxyd ab, das geglüht 0,052 Gr. wog. Die durchgegangene alkalische Flüssigkeit war gelb, und gab durch Abdunsten gelbes Uranoxyd = 0,33 — 0,52 = 0,278 Gr.

Der gelbe Yttrotantalit hatte mithin gegeben:

Tantaloxyd	a)	2,686		
	e)	0,020 =	2,7060	60,124
Yttererde	e)		1,3400	29,780
Kalkerde	c)		0,0225	0,500
Uranoxyd	e)	0,020		
	f)	0,278	0,2980	6,622
Eisenoxyd	f)		0,0520	1,155
Zinnhalt. Wolframsäure	b)		0,047	1,044.
			4,4655	99,225

Analyse mit kohlensaurem Natrum.

2 Gr. geglühten Pulvers von gelbem Yttrotantal, worunter verschiedene Körner sich sehr ins Grüne zogen, wurden in einer sehr strengen Hitze eine Stunde mit 10 Gr. basisch kohlensaurem Natrum geschmolzen.

a) Die Masse wurde in Wasser aufgelöst, das Unaufgelöste hatte die Farbe des Steinpulvers. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gefällt, und der Niederschlag aufs Filtrum genommen, zuerst mit

etwas Hydrothion-Ammoniak und hierauf mit Wasser gewaschen; er wog geglüht 0,132 Gr. und war Tantaloxyd.

b) Die durchgegangene Flüssigkeit wurde neutralisirt und mit Galläpfelaufguſs versetzt, wodurch sich eine kaffebraune Masse fällte, welche nach dem Verbrennen 0,046 Gr. wog, und wolframsäurehaltiges Tantaloxyd war. Mit saurem schwefelsauren Kali und hierauf mit Hydrothion-Ammoniak behandelt, zog dieses letztere 0,01 Gr. Wolframsäure aus. Auch das Hydrothion-Ammoniak von a gab nach dem Verdunsten und Glühen 0,015 Gr. Wolframsäure, zusammen 0,025 Gr.

c) Das unaufgelöste brandgelbe Pulver wurde mit Salzsäure digerirt, von der es dem gröſsern Theil nach aufgelöst wurde. Die Auflösung ging sehr träge durchs Filtrum, und hinterlieſs darauf eine Portion Tantaloxyd, die geglüht 0,254 Gr. wog.

d) Die durchgegangene Flüssigkeit wurde aufgekocht, wobey sie sich trübte und einen weiſsen flockigten Stoff absetzte, der aufs Filtrum genommen, gewaschen und geglüht wurde. Er wog 0,672 und verhielt sich bey allen damit angestellten Proben wie Tantaloxyd.

e) Die durchgegangene Flüssigkeit wurde mit caustischem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag war weiſs, schwach ins Gelbe sich ziehend. Das durchs Filtrum Gegangene, nebst dem Waschwasser, wurde mit kleesaurem Ammoniak versetzt, welches 0,169 Gr. kleesauren Kalk daraus fällte, die 0,0657 Gr. reiner Kalkerde entsprechen.

f) Der Niederschlag, der bey e aufs Filtrum genommen wurde, wurde getrocknet und in Salzsäure aufgelöst, welche dabey 0,044 Tantaloxyd unaufgelöst zurückliefs. Die Auflösung gab mit kleesaurem Ammoniak einen Niederschlag, der geglüht 0,624 Gr. wog. Mit concentrirter Salzsäure gekocht, liefs er jedoch 0,06 Gr. Tantaloxyd unaufgelöst zurück, das seine Auflöslichkeit bey allen diesen Operationen beybehalten hatte. Aus der mit essigsaurem Ammoniak versetzten Auflösung fällte geschwefeltes Wasserstoffgas einen dunkelbraunen Niederschlag, der nach dem Verbrennen 0,056 wog. Die Salzsäure zog daraus 0,01 Gr. Eisenoxyd aus; das rückstehende wollte sich nicht mehr auflösen, und bey näherer Untersuchung wurde es als metallisches Platin befunden, das von der Einwirkung des Alkalis auf den Tiegel während des Brennens des Steinpulvers herrührte.

g) Aus der noch durch Essigsäure gesäuerten Flüssigkeit wurde durch genaue Neutralisation ein dunkelrothes Pulver gefällt, das nach dem Verbrennen 0,01 Gr. grünes Uranoxyd hinterliefs. Werden 0,06 Tantaloxyd, 0,056 Platina und Eisenoxyd nebst 0,01 Gr. Uranoxyd abgezogen, so bleiben von den aufgelösten 0,624 Gr., 0,498 Gr. für die Yttererde.

h) Die in e mit kleesaurem Ammoniak gefällte Flüssigkeit war gelb, und gab mit caustischem Ammoniak einen gelben Niederschlag, der nach dem Glühen röthlicht wurde, und 0,099 wog. In Salzsäure aufgelöst, wurde er durch kohlensaures Ammoniak in 0,0445 Eisenoxyd, das unauflöslich wurde,

und in 0,0546 Gr. Uranoxyd, das vom Alkali aufgelöst erhalten wurde, zerlegt.

Die letztere Analyse hatte mithin gegeben:

Tantaloxyd	a)	0,136		
	b)	0,036		
	c)	0,254		
	d)	0,672		
	f)	0,060		
		0,044	1,1900	59,50
Yttererde	g)		0,4980	29,90
Kalkerde	e)		0,0657	3,29
Uranoxyd	g)	0,0100		
	h)	0,0546	0,0646	3,23
Eisenoxyd	f)	0,0100		
	h)	0,0445	0,0545	2,72
Wolframsäure	b)		0,0250	1,25
			1,8978	94,89

Die Analyse hat bis zu 5 Proc. Verlust gegeben, und es scheint, als ob die Anwendung von Alkali mehr einem Verlust bey der Analyse unterworfen sey, als der Gebrauch von saurem schwefelsaurem Kali.

Ohngeachtet also eine mit saurem schwefelsauren Kali angestellte Analyse gröſsere Ansprüche auf Genauigkeit machen darf, so ist es, wie ich glaube, doch durch die letztere Analyse an den Tag gelegt, daſs die Zusammensetzung des gelben Yttrotantals sich nicht in allen Körnern gleich ist, sondern daſs das Verhältniſs zwischen den darin befindlichen Tantalaten variirt, und daſs es mithin ganz zwecklos seyn würde, das Verhältniſs zwischen ihren relativen Mengen genau bestimmen zu wollen.

C. *Dunkler Yttrotantal.*

Die Farbe ist schwarz, kaum merklich ins Braune sich ziehend.

Er kommt unter dem vorhergehenden vor, meist in feinen Lamellen eingesprengt, selten in Körnern, die nicht die geringsten Spuren einer krystallinischen Bildung zeigen.

Der Bruch ist nach einer Richtung muschlich, nach einer andern feinkörnig, wie bey dem vorhergehenden.

Der Glanz hält das Mittel zwischen Glas und Fettglanz.

In dünnen Splittern ist er durchscheinend, beynahe farbenlos, wenn nicht etwas weniges gelblich.

Er giebt ein weifses Pulver.

Ist hart, wie der vorhergehende.

Schwer. Das specif. Gewicht ist nicht untersucht worden.

Schmilzt nicht vor dem Löthrohr, decrepitirt aber schwach und wird lichtgelb.

Mit Phosphorsalz verhält er sich auf gleiche Art wie der gelbe Yttrotantal, mit dem Unterschied, dafs er schwächer grün als dieser wird, und dafs die rothe Farbe sich nicht hervorbringen läfst, wenn reine Stücke ausgewählt werden, sondern die gesättigte Glaskugel dunkel und schwach grünlichgrau wird.

Mit Borax giebt er ein gelbes klares Glas, das bey gröfserem Zusatz dunkelgelbbraun wird.

Von Soda wird er nicht aufgelöst.

Von Säuren wird er nicht angegriffen.

Die Unterscheidungs-Charaktere zwischen diesen 3 Arten von Yttrotantalen sind folgende:

	Schwarzer.	*Gelber.*	*Dunkler.*
Farbe.	Schwarz.	Grünlich- oder bräunlichgelb.	beinahe schwarz.
Verhalten im Feuer.	Wird schwarzbraun, fleckenweis rostroth.	Wird strohgelb.	Wird strohgelb.
	Schwache Decrepitation.	Ebenso.	Ebenso.
Mit Phosphor-Salz.	Safranrothes, klares Glas.	Schwachrosenroth, unklar.	Grünlichgrau, unklar.
Pulver.	Grau, nach dem Glühen rostroth.	Weiſs, nach dem Glühen strohgelb.	Ebenso.

Da dieses Fossil auch mit Wolfram gemengt vorkommt, und dann gröſsere oder kleinere Stücke liefert, die durchs Glühen nur wenig lichter in ihrer Farbe werden, so wurden zur Analyse nur solche Stücke gewählt, welche durchs Glühen ihrer ganzen Masse nach gelb wurden, ohne dunkle oder rostbraune Flecken zu zeigen. Jedes Stück wurde für sich geglüht. Die Stücke, welche beym Glühen ihre dunkle Farbe behielten, verloren auf 100 Th. geglühter Steinmasse nur 2,72 Th., während die, welche gelblich wurden, auf 100 Th. geglühten Steins 6,06 Th. verloren.

2,7 Gr. geschlämmten und geglühten Steinpulvers wurden mit 15 Gr. verwitterten basisch kohlensauren Natrons gebrannt. Die Masse war schwach gelbgrün und lieſs nach Behandlung mit W[illegible] ein gelbliches Pulver unaufgelöst zurüc[illegible]

a) Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure übersättigt, wodurch ein weißes Pulver sich abschied. Als die im Ueberschuß zugesetzte Säure mit caustischem Ammoniak neutralisirt wurde, fällte sich noch eine kleine Menge, welche beide, nach Behandlung mit Hydrothion-Ammoniak, Auswaschen und Glühen 0,242 Gr. wogen. Die Flüssigkeit, aus der sie gefällt wurden, wurde abgeraucht, und zeigte dabey, daß sie nichts mehr von der Masse des Steins enthielt.

b) Das gelbe, nach dem Aussüßen der gebrannten Masse rückständige Pulver wurde 6 Stunden lang mit concentrirter Salzsäure digerit, wovon es seinem größten Theil nach mit Hinterlassung eines weißen Pulvers aufgelöst wurde, das, mit Hydrothion-Ammoniak behandelt, gewaschen und geglüht 0,332 Gr. wog, und so wie das von a Tantaloxyd war.

c) Die Auflösung in Salzsäure, die durch das Waschwasser verdünnt war, wurde einige Zeit gekocht, wobey sie einen weißen gallertartigen Niederschlag absetzte, welcher abgeschieden wurde. Mit Hydrothion-Ammoniak behandelt, wurde er schwarz, Salzsäure nahm daraus etwas Eisen auf, wobey er weiß wurde; er wog nach dem Auswaschen und Glühen 0,825 Gr. und war Tantaloxyd. Aus der Salzsäure wurden durch caustisches Ammoniak 0,015 Gr. Eisenoxyd gefällt.

d) Die erhaltenen Auflösungen in Hydrothion-Ammoniak wurden zusammengemischt, abgeraucht, und der Rückstand gebrannt, wobey 0,06 Gr. wolframsäurehaltiges Zinnoxyd erhalten wurde.

e) Die durchs Kochen vom Tantaloxyd befreyte saure Flüssigkeit, durch Ammoniak dem Neutralisationspunct nahe gebracht und mit geschwefeltem Wasserstoffgas behandelt, gab einen gelben Niederschlag, der nach dem Verbrennen in offenem Feuer 0,01 Gr. wog und Zinnoxyd war.

f) Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Salpetersäure gemischt, und gekocht, hierauf mit caustischem Ammoniak gefällt, und der Niederschlag aufs Filtrum genommen. Aus der durchs Filtrum gegangenen Flüssigkeit nebst dem Waschwasser wurde durch kleesaures Ammoniak kleesaurer Kalk gefällt, der trocken 0,232 wog, und nach dem Verbrennen und Behandeln mit Schwefelsäure sich in 0,211 Gyps = 0,088 Gr. reiner Kalkerde verwandelte.

g) Der Niederschlag mit caustischem Ammoniak von f wurde in Salpetersäure aufgelöst, die Flüssigkeit mit caustischem Ammoniak neutralisirt und mit kleesaurem Ammoniak gefällt, welches kleesaure Yttererde abschied, die, im offenen Gefäfs verbrannt 1,049491 Yttererde gab. Die mit kleesaurem Ammoniak gefällte Flüssigkeit war gelb; sie gab mit caustischem Ammoniak einen lichtgelben Niederschlag, der nach dem Glühen 0,03 Gr. wog. Er wurde als reines Uranoxyd befunden, weil er, nach Wiederauflösung in Salzsäure durch im Ueberschufs zugesetztes kohlensaures Ammoniak, ohne eine bemerkbare Spur von Eisenoxyd zurückzulassen, wieder aufgelöst wurde.

Die Analyse hatte mithin gegeben:

Tantaloxyd	a)	0,242		
	b)	0,332		
	c)	0,825	1,399	51,813
Yttererde	g)		1,049	38,515
Kalk	f)		0,088	3,260
Uranoxyd	h)		0,030	1,111
Zinnhaltige Wolframsäure d)	e)		0,070	2,592
Eisenoxyd	c)		0,015	0,555
			2,651	97,848

Bevor ich mich an die Entwicklung dessen wende, für was ich die chemische Zusammensetzung dieser Fossilien ansehe, werde ich noch einige Worte über die Methoden anführen, welche ich anwandte, um jeden der Bestandtheile als solchen zu erkennen.

a) *Yttererde*, so leicht erkennbar durch ihre Eigenschaft, süſse Salze zu bilden, konnte jedoch mit Beryllerde gemengt gewesen seyn, so wie sie *Ekeberg* im Gadolinit damit gemengt fand. — Ich behandelte sie daher bey jeder Analyse mit caustischem Kali, das nichts daraus aufnahm, wodurch somit die Abwesenheit sowohl der Alaunerde als der Beryllerde bewiesen ward. — Eben so wenig fand ich Cerium als einen wesentlichen Bestandtheil des Yttrotantals, sondern die Yttererde, die ich aus diesem erhielt, war weit reiner, als die aus dem Gadolinit, welche ich durch Kunst zuvor zu reinigen gesucht hatte. Dessen ohngeachtet war sie nicht [...]llig frey von Cerium, welches sich leicht entde[...] ließs, wenn die geglühte Erde in einer ver-

schlossenen Flasche mit Salzsäure übergossen wurde, wobey nach einiger Zeit der Geruch nach oxydirter Salzsäure sich zeigte. Die Yttererde aus dem Yttrotantal aber gab keinen Niederschlag eher, als das eigene Doppelsalz der Yttererde in einem mehr concentrirten Zustand anzuschieſsen anfing.

b) Das *Tantaloxyd* ist gewiſs durch seine Unauflöslichkeit leicht zu erkennen; da es aber gerade gegen die Vermuthung während des Verlaufs einer durch Brennen mit Alkali angestellten Anlayse mehrere Male zugleich mit andern Stoffen gefällt und aufgelöst wird, so kann seine Unauflöslichkeit nicht mehr ein zulässiges Unterscheidungs-Kennzeichen abgeben. Die Merkmahle, an denen ich es erkannte, sind a) sein Verhalten zu Phosphorsalz und Borax vor dem Löthrohr; und b) habe ich es durch Glühen mit saurem schwefelsauren Kali zur klaren Masse aufgelöst, worauf diese, mit Wasser digerirt, Tantaloxyd zurückläſst, welches dann, mit Galläpfelaufguſs übergossen, gelb wird, mehr oder weniger ins Brandgelbe fallend, während die darüber stehende Flüssigkeit dunkel orange wird.

Bey diesen Analysen traf es sich zuweilen, daſs ich ein Tantaloxyd erhielt, welches, neben den übrigen Eigenschaften dieses Oxyds auch die hatte, mit Phosphorglas im Reductionsfeuer ein tief safranrothes Glas zu geben; dieser Umstand tritt dann ein, wenn das Oxyd mit wolframsaurem Eisenoxyd verunreinigt ist, und findet nicht Statt, wenn bloſs Wolframsäure oder bloſs Eisenoxyd darin enthalten ist. Dieses giebt daher ein leichtes Mittel an die Hand zu erkennen, ob Tantaloxyd Wolframsäure enthält,

wenn man nämlich ein Atom Eisenoxyd zusetzt, und dieses im Reductionsfeuer dem Phosphorsalz die safranrothe Farbe ertheilt.

c) Die *Wolframsäure* wird aufser der Art, wie sie während der Analyse erhalten wird, dadurch erkannt, dafs sie vor dem Löthrohr für sich selbst in der Reductionsflamme grün wird. Mit Phosphorsalz giebt sie ein klares Glas, das in der äufsern Flamme farbenlos oder blofs gelblich, im Reductionsfeuer aber schön blau wird. Ein Gehalt an Alaunerde, Kieselerde oder auch sogar gewisse Quantitäten von Tantaloxyd oder Zinnoxyd benehmen dem Glase die blaue Farbe, obgleich sie die Säure nicht hindern, im Glühen gelb zu werden.

d) Die Charaktere des *Uranoxyds* sind ziemlich bestimmt; da es aber in so kleinen Quantitäten und mit fremden Stoffen gemengt vorkömmt, von denen man es durch neu aufgesuchte Mittel trennen mufs, so wäre es wohl möglich, dafs man sich täuschen könnte. Ich habe jedoch das aus dem gelben Yttrotantal erhaltene Uranoxyd mit Uranoxyd verglichen, das aus Pechblende erhalten war, und beide einander vollkommen gleich befunden. Die Eigenschaften, durch die ich mich für berechtigt glaubte, es als Uranoxyd anzusehen, sind: a) dafs es durch kleesaure Neutralsalze nicht gefällt wird, wenn man von dem Hinterhalt desselben absieht, den die kleesaure Ytterde mit sich zieht, wie dieses mit mehreren Körpern, die gefällt werden, der Fall ist; b) dafs es leicht, und mit gelber Farbe von kohlensaurem Ammoniak, nicht aber von caustischem Ammoniak aufgelöst wird; c) dafs es mit Galläpfelauf-

guſs einen dunkelchocoladebraunen Niederschlag giebt; d) daſs es in der Reductionsflamme vor dem Löthrohr schwarzgrün wird, und e) daſs es mit Phosphorsalz im Reductionsfeuer ein schönes grasgrünes klares Glas giebt, welches durch Zusatz von Salpeter wieder gelb wird, obgleich immer noch ein grünlichter Schein zurückbleibt.

e) Das *Zinnoxyd* wurde erkannt, auſser der Art, auf welche es erhalten wurde, durch die Reduction vor dem Löthrohr mit Soda, wobey es gewöhnlich leicht sichtbare Zinnkugeln gab, welche doch bey kleinen Quantitäten die Behandlung erforderten, die ich in meinem Lehrbuch der Chemie II Th. p. 482—'83 angeführt habe.

Suchen wir nun die Resultate dieser Analysen zu würdigen, so finden wir, daſs in dem schwarzen Yttrotantal 57 Th. Tantaloxyd mit 20,250 Th. Yttererde, nebst 6,25 Th. Kalkerde verbunden waren. Er enthielt zugleich 8,25 Proc. Wolframsäure, nebst 3,5 Proc. Eisenoxyd. Nun sind in 57 Th. Tantaloxyd 2,964 Th. Sauerstoff enthalten, in 20,25 Th. Yttererde 4,05 Th. Sauerstoff, und in 6,25 Th. Kalkerde 1,75 Th. Sauerstoff, welche letztere Mengen zusammen 5,75 betragen, was beynahe das Doppelte ist, vom Sauerstoff des Tantaloxyds, weil $2{,}96 \times 2 = 5{,}92$.

8,25 Th. Wolframsäure nehmen so viel Eisenoxydul auf, als 2,65 Th. Eisenoxyd entspricht, es bleiben mithin von diesem 0,85 Proc. übrig, welche möglicherweise mit dem Tantaloxyd verbunden gewesen seyn konnten, die sich vielleicht aber

wegen eines zu geringe ausgefallenen Gehalts an Wolframsäure als wolframsaures Eisenoxydul darin fanden. Das ungleiche Aussehen des Steins nach dem Glühen zeigt augenscheinlich, daſs der schwarze Yttrotantal wolframsaures Eisenoxydul mechanisch eingemengt enthält, und daſs er also seines deutlichen Strebens nach krystallinischer Form ungeachtet, als ein gemengtes Fossil anzusehen ist.

Was das Verhalten zwischen der Yttererde und Kalkerde betrifft, so ist der Sauerstoff der Yttererde ziemlich nahe das zweyfache von dem der Kalkerde, weſswegen man also sich würde vorstellen können, daſs die Hauptmasse dieses Fossils aus einem Doppeltantalat, bestehend aus 2 Partikeln *subtantalas biyttricus* mit einer Partikel *subtantal. bicalcicus* zusammengesetzt sey; dieſs kann sich zwar so verhalten, es ist aber eben sowohl möglich, daſs diese beiden Tantalate hier gleicherweise durch Zufall gemengt sind, ohne daſs etwas auf chemischen Affinitäten zwischen ihnen begründet wäre, wie dieſs deutlich bey den andern Yttrotantalaten und Tantaliten der Fall ist. Es ist daher auf jeden Fall am sichersten, die Verbindung als aus den beiden Subtantalaten bestehend zu betrachten, ohne übrigens zu entscheiden, in wie weit sie angesehen werden müssen als solche, die eine chemische Verbindung oder ein bloſs mechanisches Gemenge ausmachen, bis wir durch fernerhin erweiterte Forschungen mehr sichere Basen zu einem entscheidenden Urtheil hierüber erhalten können.

Der gelbe Yttrotantal enthält bloſs Spuren von Wolfram, dagegen eine bedeutende Portion von

subtantalas uranicus, dessen Menge, so wie die Menge des *subtantalas calcicus*, in verschiedenen Exemplaren davon bedeutend zu variiren scheint.

In der ersten Analyse mit den am meisten gelben und reinen Stücken enthalten 60,124 Th. Tantaloxyd 3,126 Th. Sauerstoff; dagegen enthalten die mit der Tantalsäure darin verbundenen Basen, (29,7 Th. Yttererde 5,956 Th. Sauerstoff, 0,5 Th. Kalkerde 0,14, und 6,622 Th. Uranoxyd 0,54) zusammen 6,636 Th. Sauerstoff. Der Sauerstoff des Tantaloxyds beträgt verdoppelt 6,252, woraus man daher Grund hat zu schliefsen, dafs auch hier die Basen doppelt so viel Sauerstoff als das Tantaloxyd enthalten.

Bey der mit Alkali gemachten Analyse des grünlichen Yttrotantals enthalten 59,5 Th. Tantaloxyd, 3,084 Th. Sauerstoff, und die Basen, d. h. Yttererde, Kalkerde und Uranoxyd, zusammen 6,12 Th. Sauerstoff, welches wiederum beynahe genau das Doppelte von dem des Tantaloxyds ist, da $3,084 \times 2 = 6,168$.

Bey dem dritten oder sogenannten dunkeln Yttrotantal bietet sich ein ganz anderes Verhältnifs dar. Er enthält 51,815 Theile Tantaloxyd, deren Sauerstoff 2,694 ist. Dagegen enthält er bis gegen 38,515 Yttererde, deren Sauerstoff 7,703; 3,26 Th. Kalkerde enthalten 0,9 und 111 Th. Uranoxyd 0,096 Th. Sauerstoff. Der Sauerstoff der Basen zusammengenommen, ist also das dreyfache der Tantalsäure, und es läfst sich also vermuthen, dafs dieses Fossil basisch tantalsaure Yttererde, Kalkerde und Uranoxyd enthält, worin der Sauerstoff der Basis das Dreyfache des der Säure ist, in welchem Fall der Sauerstoff des

taloxyds zu 2,9 anstatt zu 2,694 müſste ausgefallen seyn.

Die Yttrotantale, welche bey Ytterby vorkommen, sind mithin Gemenge von mehreren Subtantalaten von Yttererde, Kalkerde und Uranoxyd, in mehreren verschiedenen Verhältnissen unter einander gemischt. Die gewöhnlichsten derselben scheinen die zu seyn, wo die Basen doppelt so viel Sauerstoff gegen die Säure enthalten; weniger allgemein scheint dagegen der dunkle zu seyn, oder der, welcher *subtantalas triyttricus* enthält, den Quantitäten davon nach zu urtheilen, welche in *Ekebergs* Sammlung sich fanden.

Wenn sich daher gleich die relative Menge der Bestandtheile dieser Fossilien durch die mineralogischen Formeln nicht ausdrücken läſst, weil sie ganz zufällig und unveränderlich ist, so lassen sich doch diese Formeln dazu brauchen, eine wissenschaftliche Uebersicht über ihre chemische Constitution zu erlangen.

Der *schwarze Yttrotantal* ist kraft dessen, was im Vorhergehenden angeführt wurde, Y^2Ta gemengt mit C^2Ta und mit FW^3 (wo der Mangangehalt des letzteren während der Analyse gewiſs verloren ging). Der *gelbe* ist $Y^2 Ta$ gemengt mit kleinen Portionen von C^2Ta und U^2Ta, nebst Spuren von Wolfram. Der *dunkle* ist Y^3Ta gemengt mit kleinen Portionen $C^3 Ta$, $U^3 Ta$, nebst Spuren von Wolfram.

5. *Untersuchung der Zusammensetzung der bis jetzt bekannten Wolframiate; von J. Berzelius.*

A. Wolfram.

Da die Wolframsäure im Broddbo-Tantalit mit denselben Basen verbunden vorkommt, wie in dem seit lange bekannten Mineral Wolfram, so hielt ich es für nöthig, die Zusammensetzung dieses Fossils zu untersuchen, um zu bestimmen, ob man vom Broddbotantalit sagen könne, er enthalte Wolfram oder irgend eine andere Verbindung zwischen Wolframsäure und diesen Oxyden.

Der zur Untersuchung angewandte Wolfram war im Jahr 1750 von Godolphins Ball in Cumberland erhalten worden, und bestand in wohl auserlesenen, und so weit es das Auge entdecken konnte, kieselfreyen Stücken. Er wurde auf der Porphyrschale zu feinem Pulver gerieben und geschlämmt; das Pulver war, so lange es mit Wasser befeuchtet war, graulich roth, wurde aber nach dem Trocknen dunkelbraun, ähnlich dem Eisenoxyd, das man durchs Glühen von salpetersaurem Eisen erhält.

Die erste Frage bey der Analyse dieses Minerals ist natürlicherweise die: enthält es Wolframsäure mit Oxyden oder Oxydulen von Eisen und Mangan verbunden? Die Vermuthung, welche man von H. *Aikin* in seinem *Dictionary of Chemistry* T. II. p. 444., und vom Hr. *Hausmann* in seiner Mineralogie T. I. p. 308 aufgeworfen findet, daſs dieses Mineral Wolframoxyd und nicht Wolframsäure [illegible]halten möchte, ist in so weit unwahrsc[illegible]

als ich gezeigt habe, dafs das sogenannte blaue Oxyd nichts anders als eine Modification der Säure ist, und das braune Wolframoxyd, welches durch Zersetzung der glühenden Wolframsäure mittelst Wasserstoffgas erhalten wird, diesen Schriftstellern nicht bekannt war.

Um die Oxydationsstufen bey den Metallen zu bestimmen, wurde eine Portion geschlämmten Wolframs mit concentrirter Salzsäure digerirt, in einer damit angefüllten und wohl verkorkten Flasche. Die Säure färbte sich gelblichgrün, und liefs ein aufgequollenes, schmutzigblaues Pulver unaufgelöst zurück. Die abgegossene Säure liefs, als sie mit Wasser gemischt wurde, einen weifsen käseähnlichen Stoff fallen, der nach dem Trocknen und Glühen gelb wurde, und vor dem Löthrohr alle Charaktere der Wolframsäure zeigte.

Die verdünnte Eisenauflösung wurde mit caustischem Ammoniak im Ueberschufs versetzt, das Gefäfs zugepfropft, und der dunkelgrüne Niederschlag stehen gelassen, damit er sich zu Boden setzen konnte. Das klare wurde in ein offenes Gefäfs abgegossen, wo es, dem Zutritt der Luft überlassen, rothes Eisenoxyd in gröfser Menge absetzte. Das Eisenoxydul hat nämlich die Eigenschaft, mit Salzsäure und Ammoniak, wie die Talkerde und das Manganoxydul, ein Doppelsalz zu bilden, das von caustischem Ammoniak nicht eher zersetzt wird, als bis das Eisenoxydul Gelegenheit findet, sich auf Kosten der Luft weiter zu oxydiren.

Der blaue in Salzsäure unauflösliche Theil wurde zur Hälfte auf ein Filtrum genommen, wo er ge-

waschen wurde, wobey er beständig gelber wurde, bis er endlich nach dem Trocknen in ein rostgelbes Pulver verwandelt ward, aus dem caustisches Ammoniak Wolframsäure mit Zurücklassung von Eisenoxyd auszog.

Die andere Hälfte der blauen in Salzsäure unauflöslichen Masse wurde in einer Flasche mit caustischem Ammoniak übergossen. Sie wurde davon nicht angegriffen; da aber das Gefäſs geöffnet wurde und die Masse Gelegenheit bekam, sich zu oxydiren, so wurde sie nachher zersetzt, und die Wolframsäure löste sich im Ammoniak auf.

Der in Salzsäure unauflösliche Theil des Wolframs ist daher nicht, wie die Herren *Aikin* und *Hausmann* vermuthet zu haben scheinen, blaues Wolframoxyd, sondern wolframsaures Eisenoxydul mit Ueberschuſs an Säure, das gleich andern Eisenoxydulsalzen von caustischem Ammoniak nicht eher zersetzt wird, als bis das Oxydul Gelegenheit bekommt, sich in Oxyd zu verwandeln.

Da sich das Eisen nicht würde in der Form des Oxyduls finden lassen können, ohne daſs auch das Mangan oxydulirt wäre, so beweisen diese Versuche, daſs das Mineral aus wolframsauren Oxydulsalzen besteht, und daſs somit die rothbraune Farbe desselben nichts über die Oxydationstufe des Eisens entscheidet. Eben so wenig kann man erwarten, daſs der Wolfram vom Magnet angezogen werden sollte, da auch kohlensaures Eisenoxydul diese Eigenschaft nicht besitzt.

Da die Salzsäure nur unvollkommen diese Verbindung zersetzt, so beschloſs ich zur Analyse der

selben dieselbe analytische Methode, wie bey dem Tantalit, anzuwenden.

Ich mischte daher 4 Gr. geschlämmten und über der Spirituslampe getrockneten Pulvers von Wolfram mit 20 Gr. pulverisirten sauren schwefelsauren Kalis, und erhitzte das Gemenge langsam in einem Platintiegel, bis es bey der Rothglühhitze klar floſs. Es war im Feuer blutroth, nahm aber nach dem Abkühlen eine schmutzige, gelblichgraue Farbe an.

a) Es wurde hierauf in kochendem Wasser mit Zurücklassuug eines weiſsen voluminösen Pulvers aufgelöst, das aufs Filtrum genommen und wohl gewaschen wurde; so bald das durchs Filtrum Gehende anfing, das bereits Durchgegangene zu trüben, wurde das Letztere weggenommen, und das Abspühlwasser für sich gesammelt, weil es nun deutlich die Säure auflöste. Die am Filtrum hängende Masse wurde durch caustisches Ammoniak davon weggebracht, welches sie leicht auflöste; diese Auflösung wurde dann zu dem besonders gesammelten Abspühlwasser gemischt, aus welchem sich nach einigen Stunden ein geringer Antheil Eisenoxyd absonderte.

Das Ammoniak lieſs bey der Auflösung der Säure eine geringe Menge eines rostgelben Pulvers zurück, welches ein basisches Eisensalz zu seyn schien, und von dem ich zuletzt das Nähere anführen werde.

b) Um die Quantitäten der in dem sauren Wasser in Auflösung befindlichen Metalloxyde zu finden, wurde diese Flüssigkeit durch ein lange fort-

gesetztes Kochen mit überchüssig zugesetztem basisch kohlensauren Kali gefällt. Der Niederschlag wurde zu dem in (a) abgeschiedenen Eisenoxyd gemischt, und in Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung wurde mit caustischem Ammoniak neutralisirt und mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt, das nach dem Glühen 0,847 Gr. wog, und bey Wiederauflösung in verdünnter Salzsäure ein weisses Pulver zurückliefs, das nach dem Glühen strohgelb wurde und Wolframsäure war. Es wog 0,07 Gr. Das Eisenoxyd betrug mithin 0,77 Gr.

c) Die mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällte Flüssigkeit wurde durch lange fortgesetztes Kochen mit basisch kohlensaurem Kali gefällt. Der weifse Niederschlag wurde durchs Glühen schwarz, ins Braune sich ziehend, und wog 0,3265 Gr. Salpetersäure löste nichts davon auf. Salzsäure löste ihn mit Entwickelung von oxydirt salzsaurem Gas ohne Rückstand auf. Da die Auflösung wieder abgedunstet wurde, gelatinirte sie, und nach dem Eintrocknen und Wiederauflösen blieb Kieselerde zurück, welche geglüht 0,05 Gr. wog, woraus sich mithin ergiebt, dafs der Gehalt des Manganoxyds nur 0,2765 Gr. betrug.

d) Die in Ammoniak aufgelöste Wolframsäure wurde der Wirkung eines Stroms von geschwefeltem Wasserstoffgas ausgesetzt, bis das Alkali davon gesättigt war; die Flüssigkeit blieb klar. Beym Zusatz von Salpetersäure fällte sich ein braungraues Pulver. Die Flüssigkeit wurde so genau als möglich neutralisirt, filtrirt und der Niedersch[illegible] Filtrum genommen. Er wurde nach und

Aussüfse-Wasser wieder aufgelöst, das, so wie das zuvor durchs Filtrum gegangene, eine rothbraune Farbe hatte. Dieses giebt mir zu der Vermuthung Veranlassung, dafs dieser Niederschlag nicht Schwefelwolfram, sondern vielmehr eine Verbindung der Wolframsäure oder des Wolframoxyds, mit geschwefeltem Wasserstoff ist, weil es gegen das, was wir von andern geschwefelten Metallen wissen, streitet, dafs sie sich in Wasser auflösen sollten.

Als die durchs Filtrum gegangene rothbraune Flüssigkeit, um zu prüfen, ob Salpetersäure nicht im Ueberschufs zugesetzt war, mit Hythrothionammoniak versetzt wurde, färbte sich der hineingefallne Tropfen grün, ohne dafs sich etwas fällte, und da mehr Hydrothionammoniak zugesetzt wurde, wurde die Flüssigkeit so tief indigblau, dafs sie undurchsichtig wurde, ohne dafs sich aber ein Niederschlag bemerken liefs. Dasselbe war mit dem Aussüfse-Wasser der Fall, d. h. mit der Auflösung der auf dem Filtrum gebliebenen Schwefelverbindung in reinem Wasser. Hieraus dürfte man schliefsen können, dafs die blaue Auflösung eine Verbindung des geschwefelten Wasserstoffgases mit einer niedereren Oxydationsstufe des Wolframs enthielt.

Der letzte Theil des Aussüfsewassers wurde für sich zur Trocknifs abgedunstet, wobey er einen graubraunen Stoff lieferte, der im Feuer mit Entwickelung von schwefligter Säure verbrannte, und reine Wolframsäure zurückliefs. Das auf dem Filtrum Rückständige wurde getrocknet, in eine glä[illegible]torte gebracht, und erhitzt. Es gab Wasser und [illegible]l, und liefs in der Retorte schwarzen

geschwefelten Wolfram zurück; der Hals der Retorte wurde abgesprengt und das geschwefelte Metall im offenen Feuer verbrannt. Es gab in Verbindung mit dem aus dem Aussüfse-Wasser erhaltenen 0,69 Gramm Wolframsäure, die nach der Digestion von einigen Stunden, ohne Rückstand in verdünntem caustischen Ammoniak sich auflöste.

e) Die blaue Flüssigkeit wurde abgedunstet, wobey sie ihre Farbe verlor, grün, gelb und zuletzt farbenlos wurde. Da nur eine geringe Menge zurückblieb, wurde sie mit concentrirter Salpetersäure versetzt, wodurch ein häufiger, schwerer, weifser Niederschlag entstand. Das Klare wurde abgegossen und der Niederschlag mit etwas verdünnter Salpetersäure gewaschen, worauf er im Platintiegel eingetrocknet wurde. Durch eigends dazu angestellte Gegenversuche erfuhr ich, dafs dieses weifse Pulver eine chemische Verbindung von Schwefelsäure, Wolframsäure und Wasser ist, die in reinem Wasser auflöslich ist, aber aus dieser Auflösung wieder durch Salpetersäure gefällt wird; gerade wie der gelbe Niederschlag, den die Salpetersäure in wolframsaurem Ammoniak hervorbringt, eine Verbindung von Salpetersäure, Wolframsäure uud Wasser ist, die in nicht unbedeutender Menge von reinem Wasser aufgelöst wird, aber daraus durch Zusatz von Salpetersäure wieder niederfällt. — Die Verbindung von Schwefelsäure und Wolframsäure wurde gebrannt; sie gab zuerst häufige Dämpf von concentrirter Schwefelsäure, liefs hierauf Wolframsäure mit der gewöhnlichen lichtgelben Farbe zurück. Sie wog 1,416 Gr. und verhielt sich bey

allen damit angestellten Proben wie reine Wolframsäure.

f) Die mit Salpetersäure gefällte Flüssigkeit, so wie die zum Aussüfsen benutzte Salpetersäure, wurden zusammen zur Trockne abgedunstet und vorsichtig erhitzt, bis die darin befindlichen schwefelsauren und salpetersauren Ammoniaksalze zerstört waren, worauf die Masse geglüht wurde, und ein gelbes zusammengebackenes Pulver hinterliefs, das 0,785 Gr. wog, und sich wie die 3fache Verbindung von Schwefelsäure, Wolframsäure und Kali verhielt.

Die Beweifse, dafs es nicht reine Säure war, sind folgende: 1) wurde es, nachdem es einige Tage der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wurde, nicht blaugrün, wie die reine Säure; 2) Löste es sich äufserst schwierig in caustischem Ammoniak auf, und erforderte aufserordentlich grofse Mengen Alkali, und 3) löste es sich in geringer Menge in concentrirter Salzsäure auf, wurde aber aus der Auflösung nicht durch Wasser gefällt. Mit Flüssen vor dem Löthrohre verhielt es sich übrigens völlig wie Wolframsäure.

g) Das in a auf dem Filtrum gesammelte basische Eisenoxyd - Salz wog nach strengem Trocknen 0,246 Gr. Concentrirte Salzsäure zog daraus Eisenoxyd aus, aber aus der sauren Flüssigkeit fällte zugesetztes Wasser, Wolframsäure. Das in der Salzsäure aufgelöste Eisenoxyd, mit caustischem Ammoniak gefällt und geglüht, wog 0,047. Der in Salzsäure unaufgelöste Theil des Eisenoxydsalzes wurde nach dem Glühen gelb, und wog zusammen mit dem aus der Salzsäure gefällten 0,19 Gr. Er besafs

jedoch, alles äufsern Ansehens von Wolframsäure ohngeachtet, nicht die Eigenschaft, sich weder in Ammoniak noch in Kali aufzulösen, wurde in der Reductions-Flamme vor dem Löthrohre schwarz, und gab mit Flüssen kein blaues Glas. Da dieses mit einer Wolframsäure der Fall ist, die sich mit Alaunerde oder mit Kieselerde gefällt hat, so schliefse ich, dafs ein Kieselerde-Gehalt diese Portion Wolframsäure verunreinigt hat, zumal da wir weiter unten sehen werden, dafs der Wolfram mehr Kieselerde enthält, als dieses analytische Verfahren ergeben hat.

Das Resultat der beschriebenen Analyse hat gegeben:

Wolframsäure	b)	0,070		
	d)	0,690		
	e)	1,416		
	f)	0,785		
	g)	0,190	3,1510	78,775
Eisenoxyd	b)	0,770		
	g)	0,047	0,8170	20,425
Manganoxyd	c)		0,2765	6,912
Kieselerde	c)		0,0500	1,250
			4,2945	107,362

Oder

Wolframsäure	78,775
Eisenoxydul	18,320
Manganoxydul	6,22
Kieselerde	1,25
	104,565

Hier stellt sich mithin eine Gewichtsvermehrung von nicht weniger als 7,362 Procent vom Gewicht des Steins ein. Da die Oxyde des Eisens und Mangans sich im Stein als Oxydule fanden, so ist es klar, dafs sie das Gewicht um 2,797 Procent erhöht haben müssen. Die noch übrigen 4,565 Procent rühren von anhängender Schwefelsäure und Kali in den letzten Portionen der Wolframsäure her. Und da mir keine Methode bekannt ist, die ganze Quantität Wolframsäure aus ihrer Verbindung mit Kali rein darzustellen, ohne allen Verlust, so mufs man sich damit begnügen, alles das für Wolframsäure anzunehmen, was nicht Eisenoxydul, Manganoxydul oder Kieselerde ist. Es bleiben dann für die Wolframsäure 74,46 Procent.

In einem andern Versuch, bey welchem ich meine Aufmerksamkeit vorzüglich dahin richtete, die Mengen von Eisen und Manganoxyd mit der äufsersten Genauigkeit zu finden, wurden 3 Gramm. geglühten und geschlämmten Wolframpulvers durch Brennen mit 12 Gr. basisch kohlensauren Natrons zersetzt. Die geschmolzene Salzmasse wurde mit Wasser ausgezogen, wobey ein braunes Pulver von der eigenen Farbe des Wolframs zurückblieb. Es löste sich, unter Entwickelung von oxydirt salzsaurem Gas, in Salzsäure vollkommen und ohne Rückstand auf; die Auflösung wurde zur Verjagung der überschüssigen Säure abgedampft, wobey sie gelatinirte. Mit Wasser verdünnt, setzte sich Kieselerde ab, die geglüht 0,063 Gr. wog.

Die Flüssigkeit, mit caustischem Ammoniak neutralisirt und mit bernsteinsaurem Ammoniak ge-

fällt, gab 0,588 Gr. rothes Eisenoxyd. Aus der noch übrigen Auflösung wurde durch Kochen mit basisch kohlensaurem Kali, kohlensaures Marganoxydul gefällt, das nach dem Glühen rein schwarz war, und 0,188 Gr. wog.

Die Analyse hatte mithin, wenn der Verlust für Wolframsäure genommen wird, gegeben;

Wolframsäure	74,666			74,666
Eisenoxyd	0,588	19,60 =	Eisenoxydul	17,594
Manganoxyd	0,188.	6,26 =	Manganoxydul	5,640
Kieselerde	0,063	2,10	Kieselerde	2,100

Das Eisenoxydul enthält genau 4 Theile Sauerstoff, dagegen enthält das Manganoxydul 1,25, das mit 3 multiplicirt = 3,75, also so nahe als möglich $\frac{1}{3}$ vom Sauerstoff des Eisenoxyduls, welches letztere Verhältniſs bey der zuerst beschriebenen Analyse noch genauer eintrifft, wo der Sauerstoff des Eisenoxyduls 4,18, und der des Manganoxyduls 1,392 ist, wovon das Dreyfache = 4,176. 100 Theile Wolframsäure enthalten 20 Procent Sauerstoff, mithin enthalten 74,666 Wolframsäure 14,9332 Sauerstoff; der Sauerstoff der Basen zusammengenommen ist 5,25, wovon das Dreyfache = 15,75 ist. Es erhellt also hieraus, daſs wenn alle Data für die Berechnung richtig sind, die Säure 3 Mal so viel Sauerstoff als die Basen enthält. Aus diesen Versuchen folgt daher, daſs der Wolfram aus einer Partikel wolframsaurem Manganoxydul verbunden mit 3 Part. wolframsaurem Eisenoxydul besteht, und daſs sich seine Zusammensetzung ausdrücken läſst durch $\ddot{M}g\dddot{W} + 3\ddot{F}e\dddot{W}$.

B. *Tungstein.*

Vor einigen Jahren wurde an der oesterstorgrufva des Dalkarsberges in der Norabergs-Revier eine geringe Menge eines Minerals gefunden, das die Bergleute für Schwerspath hielten. *J. G. Gahn* fand, dafs es wolframsaurer Kalk war, und die Stufe, die er für meine Sammlung mir mitzutheilen die Güte hatte, gab mir die Gelegenheit an die Hand, die Zusammensetzung dieses Fossils zu untersuchen, und ohngeachtet *Klaproth's* vortreffliche Analysen vollkommen mit der Sättigungscapacität übereinstimmen, welche sich für die Wolframsäure aus den vorhergehenden Versuchen ergiebt, so glaubte ich doch, dafs es von einigem Werth seyn könnte, da, so viel ich weifs, dieses Fossil zuvor hier nicht gefunden wurde, und möglicherweise gedacht werden konnte, dafs es die Basis in einem andern Grad der Sättigung mit der Säure enthalte, als die bisher bekannten, was jedoch, wie wir finden werden, hier nicht der Fall war.

Dieser Tungstein ist nicht krystallisirt, sondern bildet derbe Massen von einem grobkörnigen Bruch und einer etwas graulichen Farbe.

6 Gramm. geschlämmten und nachher geglühten Pulvers von Tungstein wurden mit 20 Gr. concentrirter Salpetersäure gemischt, und damit bis beynahe zur Trocknifs abgeraucht, worauf von neuem 20 Gr. concentrirter Salpetersäure zugemischt, und die Flüssigkeit bis nahe zur Trocknifs abgeraucht wurde. Der salpetersaure Kalk wurde mit Alkohol ausgezogen; und die Säure hierauf in caustischem Ammoniak aufgelöst.

Die Auflösung in Alkohol wurde mit einer Auflösung des schwefelsauren Ammoniaks in Alkohol so lange versetzt, als noch etwas Gyps niederfiel; der Niederschlag, mit Alkohol gewaschen und geglüht, wog 2,7 Gr., welche 1,119 Gr. Kalkerde entsprechen.

Die Auflösung der Wolframsäure in caustischem Ammoniak in einem Platintiegel zur Trocknifs abgedunstet und geglüht, hinterliefs 4,52 Gr. reine Wolframsäure.

Das Ammoniak liefs noch unzersetzten wolframsauren Kalk zurück, der nach dem Glühen 0,35 wog und gelblich war. Er wurde auf gleiche Art zersetzt, die Zersetzung ging aber träger vor sich, und die abgeschiedene Säure schien etwas kieselerdehaltig zu seyn, färbte die Glasflüsse nicht so stark, wie die reinere, und erforderte zu ihrer Auflösung gröfsere Quantitäten Ammoniak. Es wurden daraus noch 0,045 Kalkerde und 0,305 Gr. etwas kieselerdehaltige Wolframsäure erhalten.

Der Tungstein hatte also gegeben:

Wolframsäure	4,825	80,417
Kalkerde	1,164	19,400
	5,989	99,817

Nun enthalten 19,4 Theile Kalkerde 5,432 Th. Sauerstoff, und 80,417 Th. Wolframsäure 16,0834 Th. Sauerstoff; aber 5,432 $\times$ 3 ist = 16,296, so dafs also das Sättigungs-Verhältnifs zwischen Base und Säure hier gänzlich dasselbe ist, wie im Wolfram, und die Zusammensetzung des Tungsteins wird ausgedrückt durch $\dot{C}a + \overset{\because\because}{W}$.

Auszug

des

meteorologischen Tagebuches

vom

Professor *Heinrich*

in

Regensburg.

März, 1816.

Monats-Tag.	Barometer.				
	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1.	11 A.	27'' 0''', 07	5 F.	26'' 9''', 52	26'' 10''', 84
2.	9 F.	27 0, 55	10 A.	26 9, 76	26 11, 43
3.	5 F.	26 8, 72	4 A.	26 6, 66	26 7, 46
4.	10½ A.	26 8, 92	4 F.	26 7, 26	26 8, 13
5.	5 F.	26 7, 86	4 A.	26 6, 42	26 7, 05
6.	10 A.	26 7, 38	5 F.	26 6, 81	26 7, 16
7.	9½ F.	26 7, 28	5 A.	26 5, 46	26 6, 48
8.	8 F.	26 7, 87	11 A.	26 6, 00	26 7, 10
9.	11 A.	26 6, 68	5 F.	26 5, 49	26 5, 97
10.	11 A.	26 10, 66	5 F.	26 7, 02	26 8, 55
11.	10 A.	27 2, 75	4 F.	26 11, 79	27 1, 5[illegible]
12.	7 F.	27 2, 42	4 A.	27 1, 06	27 1, 7[illegible]
13.	10 A.	27 1, 37	7 F.	27 0, 31	27 0, 5[illegible]
14.	10 F.	27 2, 48	10 A.	27 0, 07	27 1, 3[illegible]
15.	4 F.	27 0, 31	4 A.	26 11, 14	26 11, 7[illegible]
16.	8½ F.	27 0, 21	10 A.	26 11, 72	26 11, [illegible]
17.	5 F.	26 10, 78	4 A.	26 9, 20	26 10, [illegible]
18.	10 F.	26 10, 28	9½ A.	26 9, 02	26 0, [illegible]
19.	11 A.	26 9, 80	4 F.	26 7, 69	26 8, [illegible]
20.	10 A.	26 11, 14	5 F.	26 10, 39	26 10, [illegible]
21.	10 A.	27 0, 28	4 F.	26 11, 29	26 11, 7[illegible]
22.	10 A.	27 0, 91	5 F.	27 0, 34	27 0, 5[illegible]
23.	8 A.	27 1, 88	4 F.	27 0, 84	27 1, 28
24.	9 A.	27 2, 65	4½ F.	27 1, 91	27 2, 30
25.	10 F.	27 2, 34	6 A.	27 1, 59	27 2, 05
26.	10 A.	27 1, 95	6 A.	27 1, 51	27 1, 6[illegible]
27.	10 F.	27 1, 51	5 A.	27 1, 09	27 1, 5[illegible]
28.	9 F.	27 0, 96	3 A.	27 0, 37	27 0, 7[illegible]
29.	11 A.	27 1, 12	5½ F.	27 0, 12	27 0, 5[illegible]
30.	10 A.	27 2, 12	5 F.	27 1, 25	27 1, 6[illegible]
31.	10 F. A.	27 2, 59	4 A.	27 2, 08	27 2, 4[illegible]
Im ganz. Monat	den 11 A.	27 2, 75	d. 7 A.	26 5, 46	26 11, 0[illegible]

Thermometer.			Hygrometer.			Winde.	
Maxim.	Minim.	Medium.	Maxim.	Minim.	Medium.	Tag.	Nacht.
0,0	−5,4	−2,71	780	700	736,2	WNW. 1	WSW. 1
1,0	−5,6	−2,94	750	688	730,2	SW.O. 1	O. 1, 2
4,0	−2,6	0,83	791	703	742,5	SO. SW. 2	SW. 2
4,6	0,0	2,59	831	690	772,2	WSW. 2	SW. O. 1
4,6	0,3	2,79	666	521	595,0	O.SW. 2	W. SO. 1
6,0	1,8	4,43	646	440	581,1	SW. O. 1	O. 1
7,2	2,0	4,24	799	611	685,6	NW. O. 1	SO. NW. 2
4,6	0,0	2,05	716	551	642,2	SW. O. 1	O. 1
2,7	0,0	1,42	586	437	510,5	O. 1	O. 1
3,5	0,4	1,94	721	449	606,7	WNW. 1	WNW. 2
3,4	0,7	2,14	769	681	721,5	WNW. 2	SW. SO. 1
5,8	−0,8	3,02	824	638	746,9	SW. 1	O. 1
8,7	2,0	5,91	750	514	648,3	O.SW. 2	NW. 3
8,6	2,7	5,78	750	587	662,0	W. O. 1	OSO. 1
11,5	1,5	6,69	828	585	712,9	SO.SW. 1	O.W. 1
6,3	2,0	4,70	796	752	758,7	WNW. 1	SW. NW. 1
6,2	0,6	3,43	786	554	693,1	NW.SO. 1	SW. 1
4,6	0,0	2,64	837	668	761,8	WNW. 1	SO. SW. 1
4,2	0,0	2,31	823	630	745,6	SW.NW 2	SW. SO. 1
5,9	−1,0	3,19	837	613	744,5	SO. NO. 1	NO. 2
4,7	1,7	2,84	800	660	746,4	NW. 2	NNW. 1, 2
5,2	1,5	3,37	684	585	639,0	NNO. 1, 2	O. N. 1
4,4	2,7	3,41	742	648	704,1	NO. 2	NNO. 1, 2
3,0	1,8	2,44	768	692	737,1	NO. 2	ONO. 2
3,6	0,8	1,58	794	752	774,4	NO. 2	NO. 2
3,8	0,0	1,69	843	759	801,5	NO. 2	NO. 2
2,0	−2,1	−0,75	839	745	802,5	NO. 2	ONO. 2
1,0	−2,8	−2,08	843	806	826,7	NO. 2	N. 2
0,0	−3,2	−1,39	843	821	832,3	N. 2	N. 2
1,4	−1,6	−0,34	859	791	826,7	NO. 2	N. 2
4,7	−2,3	0,05	829	770	807,8	NW. 2	WNW. 1
8,7	−5,6	2,12	859	437	719,21	—	—

Witterung.

Monatstag.	Vormittag.	Nachmittag.	Nachts.
1.	Vermischt.	Trüb. Schnee.	Schön.
2.	Heiter.	Heiter. Wind.	Trüb. Schnee.
3.	Trüb. Schnee.	Trüb. Wind.	Vermischt. Wind.
4.	Schön. Wind.	Vermis. Stürmisch.	Heiter. Trüb Schnee.
5.	Trüb. Schnee. Regen	Trüb. Regen. Wind.	Trüb. Regen.
6.	Trüb. Regen. Wind.	Verm. Trüb. Wind.	Trüb.
7.	Trüb.	Trüb.	Heiter. Trüb. Regen.
8.	Trüb.	Trüb.	Trüb. Nebel.
9.	Trüb. Nebel.	Trüb. Regen.	Trüb. Nebel.
10.	Trüb. Nebel.	Trüb.	Trüb.
11.	Trüb.	Trüb. Wind.	Trüb. Schön.
12.	Vermischt.	Trüb.	Trüb. Regen. Nebel.
13.	Trüb. Nebel. Regen.	Trüb. Wind.	Trüb. Reg. Stürmis. kleiner Hagel. Schön.
14.	Vermischt.	Vermischt.	Schön.
15.	Vermischt.	Schön.	Trüb.
16.	Trüb.	Trüb.	Schön.
17.	Trüb. Nebel.	Trüb.	Vermischt.
18.	Trüb.	Vermischt.	Heiter. Trüb.
19.	Trüb. Wind. Reg.	Verm. Wind. Regen.	Heiter. Vermischt.
20.	Verm. Starker Reif.	Vermischt.	Trüb. Wind.
21.	Trüb. Wind.	Trüb. Regen. Wind.	Trüb. Regen. Wind.
22.	Trüb.	Trüb.	Trüb.
23.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.
24.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.
25.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.
26.	Trüb. Wind.	Vermischt. Wind.	Schön. Wind.
27.	Verm. Wind.	Trüb. Wind.	Schön. Trüb. Wind. Schnee.
28.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.
29.	Trüb. Wind. Schnee	Trüb. Wind.	Heiter. Trüb. Wind.
30.	Trüb. Wind. Schnee	Trüb. Wind.	Schön. Trüb. Wind.
31.	Trüb. Wind. Schnee	Trüb. Wind. Schnee	Trüb. Vermischt.

Summarische Uebersicht der Witterung.

Heitere Tage	1
Schöne Tage	1
Vermischte Tage	10
Trübe Tage	19
Windige Tage	17
Stürmische Tage	1
Tage mit Regen	6
Tage mit Schnee	6
Tage mit Nebel	4
Heitere Nächte	0
Schöne —	5
Vermischte —	10
Trübe —	16
Windige —	11
Stürmische —	1
Nächte mit Regen	5
Nächte m. Schnee	8
Nächte mit Nebel	3

Betrag des Regen- und Schneewassers 6''', 1 Linien.

Herrschende Winde Ost und Nord-Ost.

Zahl der Beobacht. 815

Das Zodiacallicht zeigte sich an jedem schönen Abend deutlich.

Die Sonne war nie ohne Flecken: vom 18. bis zu Ende des Monats waren ganz vorzüglich merkwürdig.

In der stürmischen Nacht vom 13.—14. will man hier nebst dem [illegible] einen Donnerschlag bemerkt haben.

Auszug
des
meteorologischen Tagebuches
vom
Professor *Heinrich*
in
Regensburg.

April, 1816.

Monats-Tag.	Barometer.				
	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1.	5 F.	27″ 2‴, 10	6 A.	27″ 1‴, 07	27″ 1‴, 59
2.	7, 9 F.	27 0, 74	6 A.	26 11, 67	27 0, 13
3.	9½ A.	26 11, 87	5 F.	26 11, 38	26 11, 37
4.	10 A.	27 1, 18	6 F.	26 11, 91	27 0, 45
5.	8 F.	27 1, 57	10 A.	26 11, 74	27 0, 76
6.	5 F.	26 10, 56	10 A.	26 7, 32	26 8, 78
7.	5 F.	26 6, 27	4 A.	26 4, 80	26 5, 42
8.	11 F.	26 6, 28	7 A.	26 5, 55	26 5, 87
9.	9 F.	26 5, 27	5 A.	26 4, 75	26 5, 02
10.	10½ A.	26 8, 86	5 F.	26 5, 97	26 7, 73
11.	7 F. 10 A.	26 9, 03	4 A.	26 8, 42	26 8, 77
12.	10 A.	26 10, 21	6 F.	26 8, 38	26 9, 30
13.	5, 8 F.	26 9, 79	6 A.	26 8, 19	26 9, 05
14.	3 F.	26 8, 78	5 A.	26 5, 68	26 7, 18
15.	4 F.	26 7, 78	10 A.	26 9, 74	26 8, 72
16.	11 F.	26 10, 72	3 F.	26 9, 93	26 10, 39
17.	7 F.	26 10, 05	4 A.	26 8, 99	26 9, 54
18.	10 A.	26 10, 08	2 A.	26 9, 36	26 9, 61
19.	11 A.	27 0, 33	4 F.	26 10, 20	26 10, 92
20.	11 F.	27 2, 52	6 F.	27 1, 38	27 2, 17
21.	3 F.	27 1, 96	10½ A.	27 0, 31	27 1, 13
22.	4 F.	26 11, 95	6½ A.	26 10, 62	26 11, 30
23.	8 F. 10 A.	26 11, 13	4 A.	26 10, 54	26 10, 84
24.	7, 9 F.	26 11, 19	4 A.	26 10, 46	26 10, 86
25.	10 A.	26 11, 31	4 F.	26 10, 31	26 10, 82
26.	9 A.	27 0, 35	5 F.	26 11, 34	27 0, 00
27.	7 F.	26 11, 86	6½ A.	26 10, 77	26 11, 23
28.	7, 9 F.	26 11, 16	6 A.	26 10, 18	26 10, 66
29.	8 F.	26 10, 41	6 A.	26 9, 06	26 9, 68
30.	9 F.	26 9, 19	6 A.	26 8, 07	26 8, 73
Im ganz. Monat.	den 20 F.	27 2, 52	den 9 A	26 4, 75	26 10, [illegible]